

UNTERSUCHUNGEN DER
DISKONTINUIERLICHEN
COMPTONSTREUUNG AN FESTKÖRPERN

Paul Mühle

1972

Untersuchungen der diskontinuierlichen
Comptonstreuung an Festkörpern.

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät Physik
der
Ludwig- Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Paul Mühle

aus

Altötting

Juni 1972



- I. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Faessler
II. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1972

Meinen Eltern und meiner Frau
in Dankbarkeit gewidmet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

<u>I. Einleitung</u>	1
<u>II. Theoretische Voraussagen über den elektronischen Ramaneffekt bei der Streuung von Röntgenstrahlen</u>	6
<u>III. Bedingungen für die Beobachtbarkeit des elektronischen Ramaneffektes bei der Streuung von Röntgenstrahlen</u>	11
<u>IV. Experimentelles</u>	18
1. Versuchsanordnung	18
2. Justierung des Spektrographen	23
3. Betriebsdaten	24
4. Auswertung der Spektren	25
5. Fehlerbetrachtung	26
<u>V. Messungen und Ergebnisse</u>	28
<u>1. Ramanstreuung an den K-Elektronen</u>	28
<u>a. Beryllium</u>	28
α. Untersuchungen über den Einfluß der Streuwinkelbreite und des Streuwinkels auf den Kontrast zwischen Ramanlinie und Comptonuntergrund	28
β. Form und Lage des Ramanspektrums	37
γ. Winkelabhängigkeit der Ramanlinienintensität	43
δ. Diskussion des Ramanspektrums	45

<u>b. Ramanstreuung an den K-Elektronen von Beryllium in BeO</u>	47
<u>α. Form und Lage des Ramanspektrums</u>	47
<u>β. Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage des Ramanspektrums</u>	50
<u>c. Ramanstreuung an den K-Elektronen von Lithium in metallischem Lithium und in LiF</u>	52
<u>α. Form und Lage des Spektrums</u>	52
<u>β. Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage des Ramanspektrums</u>	54
<u>2. Ramanstreuung an den L-Elektronen</u>	60
<u>a. Ramanstreuung an den L-Elektronen von Fluor in LiF</u>	60
<u>b. Ramanstreuung an den L-Elektronen von metallischem Natrium, Aluminium und Silicium</u>	62
<u>VI. Diskussion</u>	71
<u>Zusammenfassung</u>	74
<u>Literaturverzeichnis</u>	77

Übersicht

Es wurde die inkohärente Streuung von Röntgenstrahlen ($\text{Cu K}\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1537,4 / 1541,2 \text{ XE}$) an den K-Elektronen von Beryllium und Lithium im metallischen Zustand und in den Verbindungen BeO und LiF sowie an den L-Elektronen der Elemente Fluor, Natrium, Aluminium und Silicium untersucht.

Systematische Versuche, durch geeignete Justierung der Meßanordnung einen maximalen Kontrast zwischen dem diskreten Streuspektrum (Ramanspektrum) und dem kontinuierlichen Comptonuntergrund zu erzielen, führten zu dem Ergebnis, daß der Kontrast im wesentlichen von der Wahl des Streuwinkels und der Größe der eingestellten Streuwinkelbreite abhängt.

Die Verschiebung der Ramanlinien relativ zu der Primärstrahlung erwies sich in allen Experimenten als unabhängig von der speziellen Wahl der Beobachtungsrichtung und ist dem Betrag nach gleich der Anregungsenergie der streuenden Elektronen. Die Intensität der Linien steigt mit wachsendem Streuwinkel zu einem breiten Maximum an.

Die Ramanspektren und die K-Absorptionsspektren von Beryllium und Lithium besitzen im kantennahen Bereich vergleichbare Strukturmerkmale. Daraus geht hervor, daß die Form des Ramanspektrums wie die des Absorptionsspektrums durch die Zustandsdichte in dem unbesetzten Teil des Energiebändersystems gegeben ist.

Beim Übergang von metallischem Beryllium zu BeO bzw. von Lithium zu LiF wurde eine chemische Verschiebung der Ramanlinien festgestellt, die in Übereinstimmung zu der Veränderung der Kantenlage in den entsprechenden Absorptionsspektren steht.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen in allen wesentlichen Punkten eine gute Übereinstimmung mit den von der Theorie gegebenen Voraussagen.

I. Einleitung

Als im Jahre 1928 von Raman (1) die von Smekal (2) 1923 vorausgesagte inkohärente Streuung des sichtbaren Lichtes an Molekülen nachgewiesen wurde (Smekal-Raman-Effekt), stellte man sich sogleich die Frage nach einem entsprechenden Effekt im Röntgengebiet. Du Mond (3) und Compton (4) hielten die Existenz eines Ramaneffektes bei der Röntgenstreustrahlung für wahrscheinlich. Carelli (5) verdanken wir die erste grobe Abschätzung der Intensitäten einzelner Ramanübergänge (1930). Eine eingehende theoretische Behandlung des Problems wurde von Sommerfeld (6) und dessen Mitarbeitern Schnaidt (7) und Franz (8) unternommen (1934 - 1937). Sommerfeld folgerte aus dem Bestehen der kurzwelligen Comptonbandkante und den Gesetzen der Quantenmechanik die Existenz des Ramanspektrums. Schnaidt berechnete für Wasserstoff die Form und Intensitätsverteilung des Streuspektrums, und Franz verallgemeinerte die Ergebnisse auf Streuelemente höherer Kernladungszahl.

Die theoretische Behandlung des Problems fand damit einen vorläufigen Abschluß. Der Ramaneffekt wurde in der Folgezeit als ein Teil der gesamten inkohärenten Streuung in die allgemeine Streutheorie eingegliedert und nicht mehr gesondert behandelt.

Die experimentelle Suche nach dem neuen Streuphänomen im Röntgengebiet setzte unmittelbar nach Ramans Entdeckung ein. Noch im selben Jahr (1928) kündigten Davis und Mitchell (9) den Nachweis des Ramaneffektes bei der Streuung von $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung an Graphit an. Weitere Messungen von Davis und Purks (10) im darauffolgenden Jahr schienen die Ergebnisse zu stützen. Ehrenberg (11), Coster (12), Kast (13), Bearden (14) und Gingrich (15) wiederholten unabhängig voneinander die Experimente, ohne jedoch den Nachweis bestätigen zu können. Nicht besser erging es den Arbeiten von Ray (16), Majumdar und Bargava (17). Diese Autoren

hatten bei Durchstrahlung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff eine Feinstruktur der Primärlinie gefunden, die sie als Ramaneffekt interpretierten. Eine sorgfältige Überprüfung dieser Messungen durch O'Leary (18), Cork (19), Kast und Würstlin (20) erbrachte keine Andeutung für die Existenz einer entsprechenden Struktur.

Wegen dieser experimentellen Mißerfolge und auf Grund der wenig ermutigenden Aussage der Sommerfeldschen Arbeit, derzufolge der Ramaneffekt bei der Röntgenstreuung zwar existieren müßte, sein Nachweis aber nur schwer, wenn überhaupt möglich sei, wagte im darauffolgenden Jahrzehnt niemand, die Experimente weiter fortzuführen.

Im Jahre 1950 nahm der in den USA lebende indische Physiker K. Das Gupta (21), (22), (23), (24) das Problem wieder auf. Mit Hilfe eines fokussierenden, lichtstarken Spektrographen und unter Beachtung der von der Theorie gestellten Forderungen machte er Streuexperimente an Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff und Fluor, um die Ramanlinien festzustellen. In einer Arbeit aus dem Jahre 1962 (23) gelang ihm überzeugend der Nachweis der lange vergeblich gesuchten Linien.

Auf Grund der zahlreichen nicht bestätigten Ankündigungen des Effektes vor dem Kriege fanden die sorgfältigen Arbeiten von Das Gupta nur wenig Glauben. Hinzu kam, daß ein Versuch von Weiss (25), die Das Gupta'schen Beobachtungen zu reproduzieren, ohne Erfolg blieb, wobei freilich zu bemerken ist, daß das für den Versuch verwendete, für die Zwecke der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmte, kommerzielle Gerät kaum für den Nachweis der Ramanlinien geeignet war. Aber auch Versuche von Cooper und Leak (26) blieben ohne positives Ergebnis, so daß schließlich die Beobachtbarkeit des Ramaneffektes in der Röntgenstreuung von diesen Autoren prinzipiell in Zweifel gestellt wurde.

Jedoch gelang es 1966 dem Verfasser in seiner Diplomarbeit (27), Das Guptas Ergebnisse bei der Streuung von Röntgenstrahlen an Beryllium und Bor in eindeutiger Weise zu reproduzieren. Suzuki (28) konnte zur gleichen Zeit die Ramanlinien zwar nicht isolieren, doch schloß er aus der starken Asymmetrie des Comptonbandprofils auf die Existenz von Ramanlinien. Ferner kündigten zwei Jahre später Alexandropoulos und Cohen (29) den Nachweis der Ramanstreuung an Bor an. Eine überzeugende Beobachtung der Ramanlinien von Beryllium, Bor und Kohlenstoff gelang 1969 Hayasi et al. (30).

Nachdem die Existenz des Ramaneffektes in der Röntgenstreustrahlung als gesichert betrachtet werden konnte, stellte sich die Aufgabe, durch weitere Experimente detailliertere Aussagen über die Natur der Ramanstreuung zu gewinnen. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb versucht, die Bedingungen für den Nachweis des Ramaneffektes durch Steigerung der Leistungsfähigkeit der Versuchsanordnung soweit zu verbessern, daß sich die Winkelabhängigkeit der Intensität und die Form der Ramanlinien beobachten und mit den theoretischen Voraussagen vergleichen lassen.

Wie eine kritische Durchsicht der oben zitierten Arbeiten zeigt, kann der Nachweis der intensitätsschwachen Ramanlinien nur durch einen beträchtlichen experimentellen Aufwand erbracht werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen deshalb die aus der Theorie und der experimentellen Erfahrung sich ergebenden notwendigen Bedingungen für die Beobachtbarkeit des Ramaneffektes eingehend behandelt werden. Insbesondere soll die Bedeutung des von Das Gupta in diesem Zusammenhang geprägten Begriffes der "optimalen Defokussierung" diskutiert werden.

Um die Leistungsfähigkeit der verwendeten Meßanordnung zu überprüfen, wurden Streuversuche an einer Berylliumprobe gemacht und mit dem Ergebnis anderer Autoren verglichen. Durch Variation der wichtigsten Versuchs-

parameter: der Abstände Brennfleck - Streukörper und Streukörper - Kristall, der Brennfleckbreite und des Streuwinkels wurde deren Einfluß auf den Kontrast zwischen Ramanlinie und Comptonuntergrund untersucht.

Nach den Aussagen der Theorie ist die Lage der Ramanlinien durch den Energiebetrag bestimmt, der für den Übergang des streuenden Elektrons vom Grundzustand in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermienergie aufzuwenden ist. Ersetzt man das reine Element durch eine Verbindung, so muß sich die Lage der Ramanlinie unter dem Einfluß der chemischen Bindung in gleicher Weise verändern wie die Lage der zugehörigen Absorptionskante. Durch den Übergang von Beryllium zu Berylliumoxid bzw. von Lithium zu Lithiumfluorid wurde die chemische Verschiebung der Ramanlinie untersucht und mit dem Ergebnis der entsprechenden Absorptionsmessungen verglichen.

Im Prinzip kann jedes Kristallelektron einen Beitrag zum Ramaneffekt liefern, sofern die Bedingung erfüllt ist, daß seine Ionisierungsenergie wesentlich unter der Energie des primären Quants liegt. Da aber den theoretischen Voraussagen zufolge die Intensität der Ramanlinie mit wachsender Ordnungszahl der streuenden Atome sehr schnell gegen Null geht, ist die Auswahl geeigneter Proben im wesentlichen auf die Elementreihe von Lithium bis Sauerstoff beschränkt. Da die Ionisierungsenergie der streuenden Elektronen genügend groß sein muß, damit man die entsprechende Ramanlinie von der unverschobenen Linie noch trennen kann, läßt sich bei diesen Elementen nur die Streuung an den K-Elektronen beobachten. Ungeachtet der zu erwartenden ungünstigen Intensitätsverhältnisse wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die Experimente auf

Elemente höherer Ordnungszahl auszudehnen und die Ramanstreuung an den L-Elektronen solcher Elemente nachzuweisen, die eine für diesen Fall genügend große Aufspaltung zwischen Raman- und Rayleighlinie ergeben.

II. Theoretische Voraussagen über den elektronischen Ramaneffekt bei der Streuung von Röntgenstrahlen.

Der Comptoneffekt an gebundenen Elektronen wird allgemein im Sinne der Compton-Debyeschen Theorie als ein elastischer Stoß zwischen Lichtquant und Elektron betrachtet. Man nimmt an, daß durch den Bindungszustand des Elektrons nur das Schicksal des Elektrons vor und nach dem Stoß beeinflußt wird, nicht aber der Stoßprozeß selbst und das daran beteiligte Quant. Die Dauer des Stoßprozesses wird als so kurz betrachtet, daß sich innerhalb dieses Zeitintervalles die potentielle Energie des Elektrons nicht nennenswert ändert. Der Austausch von Impuls und Energie erfolgt daher wie bei einem Stoß mit freien Elektronen. Hätten die Elektronen aller streuenden Atome im Augenblick des Zusammenstoßens mit dem ankommenden Röntgenquant nicht nur alle dieselbe Energie, sondern auch ein und denselben Impuls, so würde in jeder Richtung exakt eine Wellenlänge gestreut. Wegen der tatsächlichen Impulsverteilung der Elektronen im Atom ist aber die Comptonlinie verbreitert. Wir haben es mit einem kontinuierlichen Spektrum zu tun, welches ein Maximum nahezu an der Stelle besitzt, die dem Anfangsimpuls Null des Elektrons entspricht. Das Comptonband erstreckt sich dabei im Prinzip über einen Frequenzbereich von $\nu' = 0$ bis zu einer Frequenz ν_0 , welche sich durch die Frequenz ν der ankommenden Röntgenwelle und die Ionisierungsarbeit W_0 des Elektrons aus der Gleichung :

$$h\nu_0' = h\nu - W_0 ; \quad (1)$$

berechnet.

Die spektrale Verteilung des Comptonbandes muß somit auf der kurzwelligen Seite bei einer durch die Größe der Bindungsenergie genau definierten, vom Streuwinkel unabhängigen Grenzfrequenz ν_0' abbrechen. Einen Beitrag zum kontinuierlichen Spektrum erhalten wir dann, wenn das

Elektron beim Stoß eine Energie erhält, die mindestens gleich ist der zur Ionisierung des Anfangszustandes notwendigen Energie.

Nach der Theorie des Comptoneffektes muß bei einer exakten Berechnung der spektralen Intensitätsverteilung der Streustrahlung über alle Eigenwerte des vollständigen Systems der Eigenfunktionen summiert werden. Zu diesem vollständigen System gehören die diskreten Energieniveaus ebenso wie die kontinuierlichen. Prinzipiell muß infolgedessen auch der Fall eintreten können, daß das Elektron bei der Streuung gar nicht bis an die Grenze des Atoms gelangt, sondern zu einem diskreten Energieniveau gehoben wird. Neben dem kontinuierlichen Comptonspektrum muß somit noch eine diskrete Comptonstreustrahlung auftreten (Sommerfeld (6)). Die Verschiebung der diskreten Streustrahlung relativ zur Primärstrahlung muß dann gleich der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand der streuenden Elektronen sein :

$$h\nu - h\nu' = E_k - E_l ; \quad (2)$$

$h\nu$ bedeutet die Energie der Primärstrahlung, $h\nu'$ die der Streustrahlung. E_k ist die Energie des Ausgangszustandes, E_l die des Endzustandes der Elektronen. Gemäß Gl.(2) ist die Wellenlänge der diskreten Streustrahlung von der Beobachtungsrichtung unabhängig.

Was die Energiebeziehung in Gl.(2) und die daraus resultierende diskrete Wellenlängenverschiebung betrifft, entspricht die diskrete inkohärente Streuung phänomenologisch der Ramanstreuung im sichtbaren Gebiet. Unter diesem Aspekt wird in der Literatur die diskrete Streustrahlung als "Ramaneffekt in der Röntgenstreustrahlung" bezeichnet. Bei Verwendung dieser Bezeichnungsweise darf jedoch nicht außeracht gelassen werden, daß die Existenz des als Ramaneffektes bezeichneten Streuphänomens aus der Theorie des Comptoneffektes abgeleitet wurde und daß somit

das Ramanspektrum einen Teilbereich des gesamten Comptonstreuungsspektrums darstellt.

Aus historischen Gründen wurde bei den obigen Ausführungen bei der Beschreibung des Ramaneffektes ein freies, neutrales Atom zugrunde gelegt. Die Experimente werden aber ausschließlich an kristallinen Proben durchgeführt. In Festkörpern sind nur Übergänge in die unbesetzten, erlaubten Zustände oberhalb der Fermienergie möglich. Bei einer Ramanstreuung an Elektronen eines inneren Kristallniveaus ist somit kein diskretes Linienspektrum zu erwarten, sondern ein Ramanband, dessen kurzwellige Kante einem Elektronenübergang in den ersten erlaubten Zustand oberhalb der Fermienergie entspricht und dessen Form und Breite von der Bandstruktur des Kristalls abhängt.

Die Frage, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Ramaneffekt bei den Streuexperimenten in Erscheinung treten wird, wurde bis jetzt nur für den Fall der Streuung an wasserstoffähnlichen Atomen untersucht.

Schnaidt (7) hat unter der Voraussetzung schwacher Bindung der Elektronen und unter Zugrundelegung von Wasserstoffeigenfunktionen einen allgemeinen Ausdruck für die Intensität der Ramanstreuung an freien, wasserstoffähnlichen Atomen abgeleitet und für Wasserstoff die Größe der Linienintensität berechnet. Für die Intensität der Ramanlinie, die einem Übergang des Elektrons vom Grundzustand in den Anregungszustand der Quantenzahl n entspricht, erhielt er dabei folgende Beziehung :

$$I_n = \frac{2^6}{n^3} \left(\frac{Z'}{Z} \right)^3 \left(\frac{e^2}{E_0 R_0} \right)^2 \frac{r'^2}{r^2} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot \left\{ \left[(1 - \tau)(1 - \tau^2 - q_n^2) + 2 q_n^2 \right] + \frac{4}{3} \tau^2 q_n^2 (n^2 - 1) \right\} \cdot \frac{[(1 - \tau)^2 + q_n^2]^{n-3}}{[(1 + \tau)^2 + q_n^2]^{n+3}} ; \quad (3)$$

$$q = \frac{a}{cZ} \left(r^2 + r'^2 - 2 r r' \cos \vartheta \right)^{1/2} \approx \frac{4 \pi a r}{cZ} \sin \frac{\vartheta}{2}; \quad \tau = \frac{Z'}{nZ};$$

Dabei bedeuten ν und ν' die Frequenz des primären bzw. gestreuten Photons, ϑ der Streuwinkel, a der Bohrsche Wasserstoffradius, Z die Kernladungszahl des streuenden Atoms, Z' die abgeschirmte Kernladungszahl, die auf das Elektron im Endzustand wirkt.

Aus Gl.(3) lesen wir ab, daß die Intensität der Ramanlinien mit einem zwar sehr kleinen aber endlichen Wert für den Winkel $\vartheta = 0$ einsetzt und dann für wachsendes q_n zunächst wesentlich mit q_n^2 ($\sim \sin^2 \vartheta/2$) ansteigt. Für weiter zunehmendes q_n wird die Intensität nach dem Überschreiten eines breiten Maximums mit q_n^{-8} abnehmen. Formel (3) läßt überdies erkennen - wenn man von dem Polarisationsfaktor $1 + \cos^2 \vartheta$ einmal absieht - , daß das Optimum der Intensität nach Lage und Größe nur von n abhängt, d.h. es tritt - n sei fest gewählt - bei einem ganz bestimmten Wert $\bar{q}_n$ ein, und erst in $\bar{q}_n$, aufgefaßt als Funktion von ν und ϑ , steckt die Abhängigkeit von den experimentellen Daten. Ein und derselbe Wert $\bar{q}_n$ wird aber nach Gl.(3) bei harter Strahlung schon für kleinere Winkel erreicht als bei weicher. Maximale Ramanstreuung tritt also vorwiegend bei um so kleineren Streuwinkeln auf, je kurzwelliger die einfallende Strahlung ist.

Im Fall von Wasserstoff findet man als Verhältnis der Intensitäten der kurzwelligsten Ramanlinie, die dem Übergang des Elektrons von $n = 1$ nach $n = 2$ entspricht, zur unverschobenen Linie den ungefähren Wert 1:5. Bemerkenswert an diesem Ergebnis ist, daß die Intensität der ersten Ramanlinie neben der unmodifizierten Linie durchaus nicht vernachlässigt werden kann, daß vielmehr in einem gewissen Winkelbereich ein ganz beachtlicher Anteil der Streustrahlung auf die Ramanlinie übergeht. Die Intensität der übrigen Linien des diskontinuierlichen Spektrums, die durch Elektronenübergänge in höhere Anregungsstufen n entstehen, fällt mit dem Faktor $1/n^3$ für $n \rightarrow \infty$ rasch gegen Null ab.

Verallgemeinert man das Ergebnis auf Elemente höherer Kernladungszahl, so ergibt sich aus Gl.(3), daß die Intensität der Ramanlinie zunächst mit der dritten Potenz des Abschirmverhältnisses Z'/Z abnimmt. Da zudem - wenn man die Streuung an den K-Elektronen betrachtet - für großes Z nur Übergänge in Niveaus hoher Quantenzahlen möglich sind, wird die Intensität der Linien schnell gegen Null gehen. Für Elemente höherer Kernladungszahl ist somit eine sehr geringe Intensität der Ramanlinien zu erwarten.

Mizuno und Ohmura (31) entwickelten 1967 mit Hilfe der Einelektronennäherung und unter Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung einen allgemeinen Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt der Ramanstreuung an Festkörperelektronen. Die aus ihrer Theorie sich ergebenden Aussagen bezüglich der Lage des Ramanpektrums und der Winkelabhängigkeit der Intensität der Streustrahlung stehen in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen von Sommerfeld und Schnaidt. Da aber von den Autoren an keinem einzigen Beispiel die Matrixelemente numerisch berechnet wurden, lassen sich aus ihrer Arbeit keine Angaben über die Größe der Streuintensität entnehmen.

Im weiteren Verlauf ihrer Ausführungen befaßten sich Mizuno und Ohmura mit der zu erwartenden Form der Ramanbande. In Übereinstimmung mit den Voraussagen des Verfassers (27) sollte ihren Überlegungen zufolge die Ramanbande in etwa ähnliche Strukturmerkmale wie das zugeordnete Absorptionsspektrum aufweisen, da bei beiden Prozessen die Form der spektralen Verteilung in gleicher Weise durch die Zustandsdichteverteilung in den unbesetzten Bandbereichen des betrachteten Festkörpers beeinflusst wird.

III. Bedingungen für die Beobachtbarkeit des elektronischen Ramaneffektes bei der Streuung von Röntgenstrahlen.

Wie in Kapitel II angeführt wurde, ist die größtmögliche Ramanlinienintensität bei einem Elektronenübergang vom Anfangszustand $n = 1$ zum Endzustand $n = 2$ im Wasserstoffatom zu erwarten. Infolge der kleinen Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen ist die Verschiebung der Linie relativ zur Rayleighlinie so gering, daß sie mehr oder weniger in den langwelligen Ausläufer der Rayleighlinie fallen wird und kaum aufzulösen sein dürfte. Übergänge zu höheren Anregungsstufen ergeben auf Grund der geringen Termabstände keine Aufspaltung der einzelnen Ramanlinien und würden nur eine gleichmäßige Schwärzung der photographischen Platte an den Stellen des Ramanbereiches bewirken. Ganz abgesehen von der schwierigen experimentellen Handhabung eignet sich somit der Wasserstoff nicht als Streuelement zur Beobachtung des Ramaneffektes.

Bei Ramanübergänge von inneren Elektronen in die nicht voll besetzten Schalen der Übergangselemente ist der Abstand der Linien von der Rayleighlinie groß, die Intensität sinkt jedoch auf Grund der hohen Bindungsenergie der Elektronen unter die Grenze der Beobachtbarkeit. Es bleiben demnach, wie schon erwähnt, nur die leichten Elemente (Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium) zur experimentellen Untersuchung der Ramanstreuung übrig. Die relativ schwache Bindung der Elektronen dieser Elemente läßt eine noch meßbare Streuintensität erwarten. Erfolgt die Streuung bei den Elementen Lithium bis Sauerstoff an den K-Elektronen und bei den Elementen Fluor bis Silicium an den L-Elektronen, so tritt eine genügend große Aufspaltung der modifizierten Linie gegenüber der Rayleighlinie auf.

Die Ramanstreuung wird sich nur dann beobachten lassen, wenn bei der Versuchsdurchführung folgende Bedingungen erfüllt werden :

a) Die Wellenlänge der Primärstrahlung muß so gewählt werden, daß die von der Theorie gestellten Forderungen :

$$2\pi a/\lambda_0 \lesssim 1 \quad (a \text{ ist der mittlere Bahnradius der streuenden Elektronen})$$

$$\text{und} \quad hc/\lambda_0 \gg I \quad (I \text{ ist die Anregungsenergie der Elektronen})$$

erfüllt sind.

b) Der unvermeidliche Untergrund muß so schwach wie möglich gehalten werden. Das Verhältnis der Gesamtintensität der monochromatischen Strahlung zu der Intensität pro Energieintervall des Bremsstrahlkontinuums soll also hinreichend groß sein. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß die Röntgenröhre bei gleicher Belastung mit niedrigerer Spannung und entsprechend hohem Emissionsstrom betrieben wird.

c) Infolge der geringen Intensität der Ramanstreuung ist zur Analyse der Strahlung ein lichtstarker fokussierender Spektrograph mit hohem Auflösungsvermögen zu wählen. Der Krümmungsradius des Kristalls soll bei noch ausreichender Dispersion so klein wie möglich gewählt werden. Die Abstände zwischen Lichtquelle, Streukörper, Kristall und Detektor sollen so klein wie möglich gehalten werden, damit die Schwächung der Röntgenstrahlen längs ihres Weges im Spektrographen auf ein Minimum reduziert wird.

d) Im allgemeinen werden die Ramanlinien von der stets gleichzeitig auftretenden kontinuierlichen Comptonstreuung überlagert. Da die Intensität der Ramanlinie im Vergleich zu der des gesamten Comptonpektrums um Größenordnungen kleiner ist, bedarf es einer besonders sorgfältigen Justierung der Versuchsanordnung, um ein Untergehen der Ramanlinie in der kontinuierlichen Comptonstreuung weitgehend zu vermeiden.

Im folgenden sollen daher die Bedingungen untersucht werden, die zu einem optimalen Kontrast zwischen Ramanlinie und Comptonuntergrund führen, und die von Das Gupta summarisch als "ideale Defokussierung" bezeichnet wurden.

Zum besseren Verständnis bedienen wir uns dazu der Abb.1. Die Skizze zeigt die Fokalkreisebene eines Spektrographen. Die von einer punktförmigen Röntgenquelle Q ausgesandten Primärstrahlen durchdringen die Probe PP' und werden an ihr gestreut.

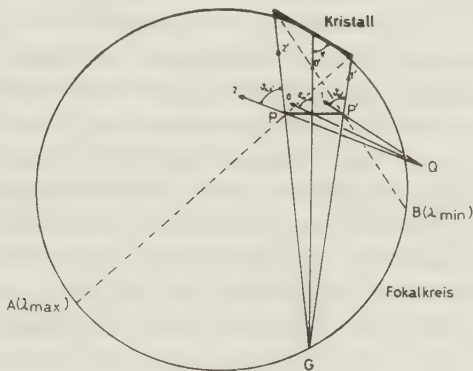


Abb.1. Geometrie der Abbildung der Compton- und Ramanstreuung

Die Wellenlängen der kohärent gestreuten Strahlen, die unter dem Braggschen Winkel auf den Kristall einfallen können, überstreichen bei der in Abb.1 gegebenen Anordnung einen Bereich von $A(\lambda_{\max})$ bis $B(\lambda_{\min})$. Die Größe dieses Bereiches ist dabei nur von der Breite der Probenfläche und der Größe der Kristallfläche abhängig.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Comptonstreuung, da deren Wellenlänge eine Funktion des Streuwinkels ist. Um diesen Fall besser überblicken zu können, denken wir die Probe durch eine lineare Kette ruhender

Elektronen ersetzt, die von einer streng monochromatischen Röntgenquelle der Wellenlänge λ_0 bestrahlt wird. Der Spektrograph sei so justiert, daß der unter dem Winkel ϑ_m gestreute Zentralstrahl O' - mit der modifizierten Wellenlänge $\lambda'_0 = \lambda_0 + 2\lambda_c \sin^2 \vartheta_m / 2$ (λ_c = Comptonwellenlänge) - am Kristall die Braggsche Bedingung $\lambda'_0 = 2d \sin \varphi$ erfüllt. Nach der Theorie des Johann-Spektrographen - ideale Fokussierungseigenschaften vorausgesetzt - konvergiert das der Wellenlänge λ'_0 zugeordnete Strahlenbündel ($1', O', 2'$) in dem virtuellen Bildpunkt G.

Da sich die Winkel zwischen den einzelnen Strahlen der beiden Strahlenbündel Q und G kontinuierlich von $\vartheta_{1,1}$, nach $\vartheta_{2,2}$, verändern, müssen sich auch die Wellenlängen der entsprechenden Comptonstreustrahlen von $1'$ nach $2'$ stetig ändern. In dem in der Abb.1 eingezeichneten Beispiel wird somit nur der Zentralstrahl O' mit der Wellenlänge λ'_0 am Kristall die Braggsche Bedingung erfüllen können.

Da die Comptonstreuung von einem Punkt der Probe aus in jede Raumrichtung erfolgen kann, müssen wir uns für alle benachbarten Wellenlängen entsprechende Strahlenbündel in unsere Skizze eingezeichnet denken. Analoge Überlegungen zeigen dann, daß es in jedem Strahlenbündel genau einen Strahl gibt, für den sowohl die Comptonsche- wie auch die Braggsche Beziehung erfüllt ist. Dabei schneiden sich, wie sich leicht beweisen läßt, zwei Comptonstreustrahlen verschiedener Wellenlänge, die beide unter dem ihrer Wellenlänge entsprechenden Braggschen Winkel auf den Kristall einfallen, niemals in einem Punkt der Probe.

Jedem Punkt unserer idealisierten Probe ist somit genau eine Wellenlänge der Comptonstreustrahlung zugeordnet, für die die Braggsche Bedingung erfüllt ist. Wir würden somit auf unserem Film an Stelle einer scharfen Comptonlinie eine gleichmäßige Schwärzung erhalten. Die Breite dieses Comptonbandes hängt dabei von der Größe des Öffnungswinkels des Primärstrahlenkegels, von den Abmessungen der Probe und des Kristalls und von dem gegenseitigen Abstand zwischen Probe und Kristall ab.

Wenden wir uns wieder dem realen Fall zu und betrachten die Comptonstreuung an den Elektronen in einem Kristall. Infolge der Impulsverteilung der Kristallelektronen erhalten wir für jeden exakt eingestellten Streuwinkel ein Comptonband, dessen spektrale Verteilung sich im Prinzip von der kurzwelligen Kante bis λ_{∞} erstreckt. Dem zufolge wird in unserem Beispiel jedes Flächenelement der Probe einen Beitrag zur modifizierten Strahlung der Wellenlänge λ'_0 leisten können. Die Größe des jeweiligen Beitrags der einzelnen Flächenelemente ist von der Impulsverteilung der Elektronen und von dem Betrag der Winkeldifferenz zwischen dem effektiven Streuwinkel und ϑ_m abhängig. Die spektrale Intensitätsverteilung des Comptonbandes besitzt dann an der Stelle der Wellenlänge λ'_0 ein breites Maximum. Der Intensitätsabfall auf beiden Seiten des Maximums ist im wesentlichen dadurch bedingt, daß das einer Wellenlänge $\lambda' \neq \lambda'_0$ zugeordnete Strahlenbündel einen umso kleineren Bereich der Streufläche überstreicht, je mehr λ' von λ'_0 abweicht. Die gesamte Breite des Comptonbandes hängt von den gleichen Parametern wie in dem zuvor behandelten Fall ab.

Nachdem wir die Abbildungseigenschaften unserer Meßanordnung für die kontinuierliche Comptonstreustrahlung in groben Zügen kennengelernt haben, können wir uns der Frage zuwenden, auf welche Weise ein optimaler Kontrast zwischen Comptonuntergrund und Ramanlinie zu erreichen ist.

Da wir uns in den Experimenten ausschließlich auf den Nachweis der Ramanlinie konzentrieren, ist es sinnvoll, den Spektrographen auf die Wellenlänge der gesuchten Ramanlinie einzustellen. In unserer Skizze sei dann G der virtuelle Bildpunkt der der Ramanlinie zugeordneten Wellenlänge λ_R . Da die Wellenlänge der Ramanstreustrahlung vom Streuwinkel unabhängig ist, können die von der gesamten Probenfläche aus in Richtung des divergierenden Strahlenbündels G emittierten Ramanstreustrahlen an dem Kristall interferieren. Die Probenfläche ist damit bezüglich der Wellenlänge λ_R optimal ausgenützt.

Die Wahl des mittleren Streuwinkels ϑ_m richtet sich nach der Größe der Wellenlängenverschiebung der Ramanlinie. Ist ϑ_0 der Streuwinkel, bei dem das Maximum der kontinuierlichen Comptonstreustrahlung mit der betrachteten Ramanlinie zusammenfällt, so ist auf jeden Fall ϑ_m ungleich ϑ_0 zu wählen, um ein vollständiges Versinken der Ramanlinie im Comptonuntergrund zu vermeiden. Die Abweichung des mittleren Streuwinkels ϑ_m von ϑ_0 soll dabei so groß sein, daß ϑ_0 in dem durch die beiden Strahlenbündel Q und G gebildeten Streuwinkelbereich nicht enthalten ist. Hätten wir es mit ruhenden Elektronen zu tun, so würde in diesem Fall am Ort der Ramanlinie kein Comptonuntergrund zu beobachten sein. Die in Wirklichkeit auftretende Impulsverteilung der Kristallelektronen führt aber dazu, daß auch dann noch die kontinuierliche Comptonstreustrahlung einen beträchtlichen Beitrag zur Wellenlänge λ_R leisten kann. Dieser Beitrag wird aber umso kleiner, je mehr ϑ_m von ϑ_0 verschieden ist, da dann die für die Comptonstreustrahlung der Wellenlänge λ_R effektiv wirksame Streufläche sukzessive abnimmt. Da die natürliche Comptonbandbreite mit abnehmendem Streuwinkel schmaler wird, sind kleine Streuwinkel bevorzugt. Infolge der Winkelabhängigkeit der Ramanlinienintensität, die ein breites Maximum bei $\vartheta_m \approx \vartheta_0$ besitzt, kann man jedoch ϑ_m nicht beliebig klein wählen, ohne eine empfindliche Intensitätseinbuße in Kauf nehmen zu müssen.

Eine weitere Möglichkeit, eine zu starke Überlagerung des Comptonuntergrundes mit der Ramanlinie zu vermeiden, besteht darin, die Comptonbandbreite bei fest vorgegebenem Streuwinkel $\vartheta_m < \vartheta_0$ weitgehend auf die natürliche Bandbreite zu reduzieren. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß man den Streuwinkel ϑ_m durch Sollerblendensysteme möglichst exakt einstellt, oder aber daß man die Streufläche sehr klein hält und die Abstände Brennfleck - Probe und Probe - Kristall entsprechend groß wählt, so daß der Öffnungswinkel des Primärstrahlenkegels möglichst klein wird und die effektiv wirksame Streufläche für die Comptonstreustrahlung der Wellenlänge λ_R gleich Null wird. Doch auch diese beiden Methoden

können nur bedingt angewendet werden, da sie zu einer sehr starken Intensitätsschwächung des gesamten Spektrums führen.

Zur Erzielung kontrastreicher Ramanlinien stehen uns also im wesentlichen zwei Parameter zur Verfügung : der Streuwinkel, der die Lage des Comptonbandmaximums relativ zur Ramanlinie festlegt, und die Breite des Streuwinkelbereiches, die die Ausdehnung des Comptonbandes bestimmt.

Der Einfluß jeder der beiden Variablen auf den Kontrast läßt sich nicht exakt voraussagen, sondern muß von Fall zu Fall durch eine Reihe von Testaufnahmen bestimmt werden. Im allgemeinen wird ein optimales Intensitätsverhältnis zwischen Ramanlinie und Comptonuntergrund in einer Kompromißlösung zu finden sein, indem man ein solches ϑ_m einstellt, daß das Comptonbandmaximum weit genug von der Ramanlinie entfernt liegt, die Intensität der Ramanlinie aber noch nicht zu stark von der maximal möglichen abweicht und indem man gleichzeitig die Breite des Comptonbandes durch geeignete Wahl der Streuwinkelbreite soweit einschränkt, daß die Ramanlinie nur mehr von einem hinreichend intensitätsschwachen Ausläufer des Comptonbandes überlagert wird, aber dennoch die damit verbundene Intensitätsabnahme des gesamten Spektrums durch eine noch zuzumutbare Belichtungszeitverlängerung wiedergutmacht werden kann.

IV. Experimentelles

In den folgenden Abschnitten sollen die Versuchsanordnung, bei deren Planung die im vorhergehenden Kapitel aufgeführten Bedingungen berücksichtigt wurden, die Justierung des Spektrographen und die wichtigsten Betriebsdaten bei der Durchführung der Messungen beschrieben werden. Daran schließen sich Bemerkungen zur Auswertung der Spektren und eine Fehlerdiskussion an.

1. Versuchsanordnung

Das Prinzip der experimentellen Anordnung ist durch die Aufgabenstellung klar vorgegeben und soll an Hand der Übersichtsskizze 2 kurz erläutert werden.

Die von einer Röntgenröhre mit Strichfokus erzeugte Röntgenstrahlung wird an einer um die Achse 1 drehbaren Probe gestreut, das Streulicht an dem Kristall eines fokussierenden Johann-Spektrographen reflektiert und von einem Film, dessen Ebene tangential an dem Fokalkreis liegt, registriert. Zur Einstellung verschiedener Streuwinkel läßt sich die Röntgenröhre um die Achse 1 schwenken. Blendensysteme (nicht eingezeichnet) zwischen den kontinuierlich verstellbaren Abständen Röntgenröhre - Probe bzw. Probe - Kristall legen die Streuwinkelbreite fest. Ein weiteres Blendensystem (nicht eingezeichnet) schützt den Film vor störender Streustrahlung.

Die Anordnung wurde aus zwei Einheiten, der Streuvorrichtung - bestehend aus Röntgenröhre und Probenhalter - und dem Spektrographen zusammengesetzt. Abb.3 zeigt die Konstruktion der Streuvorrichtung, Abb.4 ist eine Photographie der wesentlichen Teile der gesamten Apparatur.

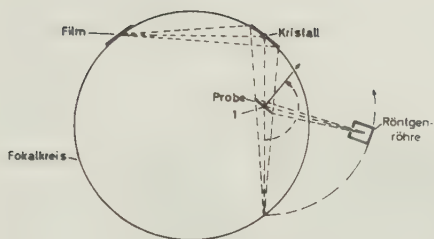


Abb.2. Schema der Meßanordnung

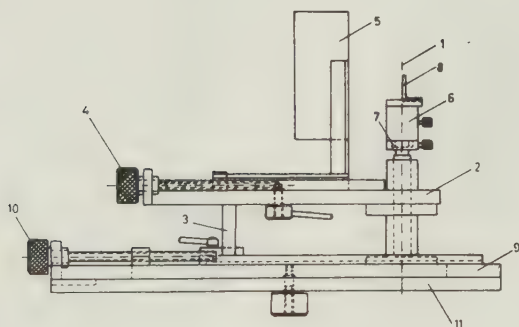


Abb.3. Streuvorrichtung

1 - Drehachse, 2 - Röhrenhalterung, 3 - Stützsockel,
 4 - Spindel, 5 - Röntgenröhre, 6 - Probenhalterung,
 7 - Klemmring, 8 - Probenhalterplatte, 9 - Führungs-
 platte, 10 - Spindel, 11 - Röhrentischplatte.

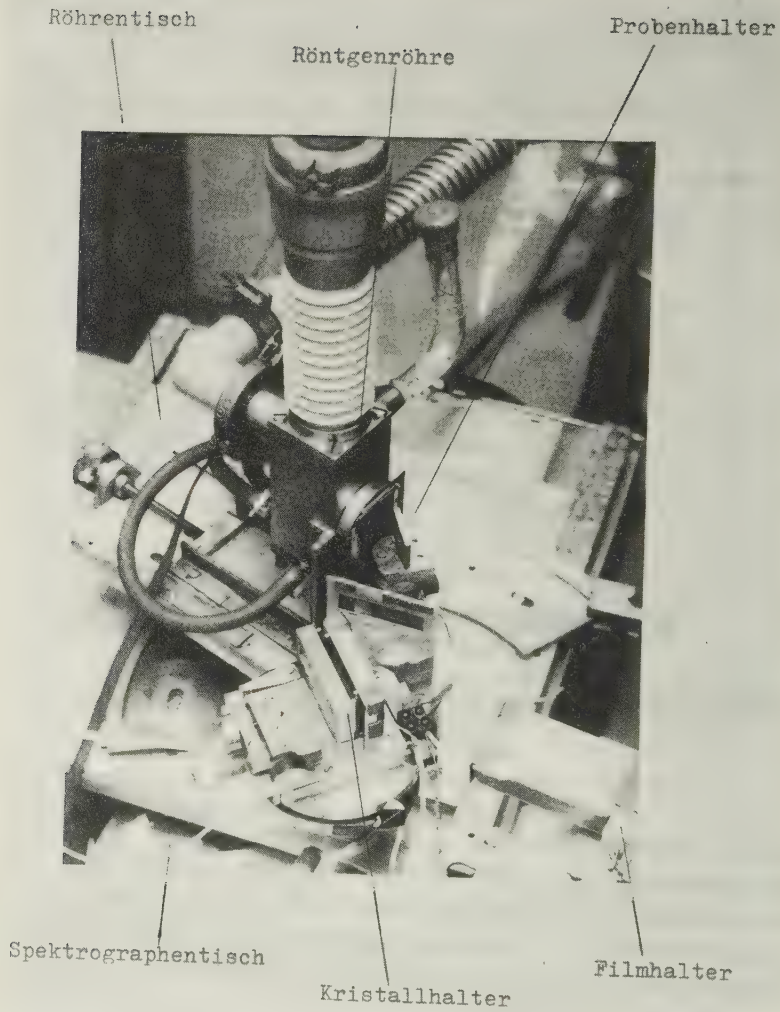


Abb.4: Gesamtansicht der Meßanordnung.

Die um die Achse 1 schwenkbare Röhrenhalterung 2 (siehe Abb.3.) wird durch den Stützsockel 3 auf einem Kreis-segment mit Gradeinteilung von 0° bis 140° verkantungsfrei geführt. Ein Nonius am Sockelfuß erlaubt eine Einstellgenauigkeit von 10 Winkelminuten. Mittels Spindel 4 und Schwalbenschwanzführung läßt sich der Abstand zwischen Frontseite der Röntgenröhre 5 und Drehachse in einem Intervall von 20 mm bis 150 mm variieren. Auf die Achse 1 ist die Probenhalterung 6 drehbar und durch den Klemmring 7 vertikal verstellbar aufgesteckt. Die rechtwinkelig gebogene Probenhalterplatte 8 kann in einer eingefräßten Führungsnut in die Achse 1 einjustiert werden. Drehachse, Röhrenhalterung und Kreissegment sind auf die Führungsplatte 9 montiert, die mit Hilfe der Spindel 10 und Schwalbenschwanzführung auf der Röhrentischplatte 11 um eine Strecke von 160 mm verschoben werden kann.

Die Röntgenröhre ist eine zerlegbare Röhre, wie sie in unserem Institut seit langem verwendet wird. Zur Erzielung eines homogenen Brennflecks variabler Fläche sitzt der Glühdraht in einem Wehnelt-Zylinder mit verstellbarer Schlitzöffnung des Zylinderdeckels. Die positive Hochspannung wird an die Anode gelegt, die eine um 45° geneigte Abstrahlfläche aus Kupfer besitzt. Anode und Kathode sind wassergekühlt. Das Vakuum wird von einer Öldiffusionspumpe erzeugt, die gegen eine Rotationspumpe arbeitet. Der Pumpstand, der mit einem Tombakschlauch an die Röntgenröhre angeschlossen ist, kann bei der Schwenkung der Röhre mitgeführt werden.

Der verwendete Spektrograph ist in unserem Institut von Wedel (32) hergestellt worden und war ursprünglich für die Transmissions-Methode gedacht. Im Hinblick auf die Forderung, zur Erzielung hoher Lichtstärke einen möglichst großen Kristallbereich auszunützen, ist jedoch der Transmissions-Methode die Reflexions-Methode vorzuziehen, da bei dieser für die gleichmäßige Ausleuchtung des Kristalls eine wesentlich kleinere homogene Strahlungsfläche benötigt wird. Durch einen

geringfügigen Umbau konnte der Spektrograph auf die Reflexionsanordnung umgestellt werden.

Die Biegung des parallel zur (1340) Ebene geschnittenen, geschliffenen und polierten Quarzkristalls mit den Abmessungen $70 \times 20 \times 0,3 \text{ mm}^3$ erfolgt nach der von Feser, Läger und Gilberg (33) in den letzten Jahren ausgebauten Methode der frei tragenden Biegung zwischen zwei Walzenpaare. Durch Parallelverschieben des rückseitigen Walzenpaares kann dem Kristall, nachdem er zuvor exakt kreisförmig gebogen worden ist, eine zylindrische Form mit dem Radienverlauf gemäß einer logarithmischen Spirale gegeben werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß man mit einem so gebogenen Kristall für eine bestimmte Wellenlänge eine exakte Fokussierung über die ganze Kristalloberfläche erhält.

Da die Biegung eines Kristalls zwischen vier Walzen empfindlich von der Raumtemperatur abhängt, wurde der Kristallhalter einschließlich der vier geschliffenen Walzen aus Invar hergestellt. Eine Temperaturstabilisierung, bestehend aus einem Heizelement, einem Thermistor als Temperaturfühler - beide in dem Kristallhalter eingebaut - und einem transistorisierten Steuerteil, regelt die Temperatur des Kristallhalters und des Kristalls mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05^\circ$ auf 27°C ein. Der Kristall ist wärmeisoliert auf den Spektrographen montiert und durch ein Styroporgehäuse vor Wärmeaustausch mit der umgebenden Luft weitgehend geschützt.

Die Registrierung der Röntgenstrahlen erfolgt photographisch. Ein Teilkreis mit Gradeinteilung auf der Filmhalterplatte des Spektrographen ermöglicht eine genaue Einstellung der Filmkassette tangential zum Fokalkreis.

2. Justierung des Spektrographen

Die Streuvorrichtung wurde mit dem Spektrographen starr verbunden und Brennfleck der Röntgenröhre, Probenhalterachse, Kristall- und Filmmitte auf die optische Achse einjustiert.

Der für alle Messungen verwendete Quarzkristall wurde unter optischer Kontrolle (33), (34) kreiszylindrisch auf einen Radius von etwa 360 mm gebogen. Durch eine geringfügige Parallelverschiebung des rückseitigen Walzenpaares konnte die kreiszylindrische Biegung in eine logarithmische Spirale umgeformt werden. Der Radienverlauf der logarithmischen Spirale wurde dabei so gewählt, daß sich für den Wellenlängenbereich des Cu $K\alpha$ -Dubletts eine exakte Fokussierung ergibt. Infolge der Ausblendung durch die Biegevorrichtung und der Abschirmung schmaler Randbereiche, die einen Fokussierungsfehler zeigten, reduzierte sich die zur Verfügung stehende Kristallfläche von $70 \times 20 \text{ mm}^2$ auf eine nutzbare Fläche von $36 \times 10 \text{ mm}^2$.

Der Spektrograph wurde auf das Cu $K\alpha$ -Dublett in erster Ordnung eingestellt. Da durch die Umstellung des Spektrographen auf die Reflexions-Methode der Empfänger nicht mehr mechanisch längs des Fokalkreises geführt werden konnte, mußte der Bildpunkt des Dubletts auf dem Fokalkreis experimentell gesucht werden. Die Filmmitte wurde in den Bildpunkt der Cu $K\alpha_1$ -Strahlen gelegt und die Filmebene tangential an den Fokalkreis gedreht. Die Scharfjustierung des Spektrographen erfolgte nach einer von Länger (35) entwickelten Methode von Linienverschiebungen.

Die mittlere Dispersion des justierten Spektrographen beträgt 5 XE/mm bzw. 24eV/mm.

Das Auflösungsvermögen der Anordnung ist durch die Größe der Apparaturverzerrung bedingt. Eine ungefähre Abschätzung der Breite der Fensterfunktion ergibt sich aus dem Vergleich der natürlichen Linienbreite mit der gemessenen Halbwertsbreite der Linie. Für die Cu $K\alpha_1$ -Linie wurde von uns eine Halbwertsbreite von 0,7 XE gemessen, Brogren (36) gibt für

die natürliche Linienbreite einen Wert von 0,42 XE an. Legt man der Überfaltung mit der Fensterfunktion ein quadratisches Additionsgesetz der Halbwertsbreiten zugrunde, so erhält man für die relative Breite der Fensterfunktion den Wert $d\lambda/\lambda = 3,6 \cdot 10^{-4}$. Das Auflösungsvermögen $d\lambda/\lambda$ dürfte also für den Wellenlängenbereich des Cu K α -Dubletts in dem Intervall von $3,6 \cdot 10^{-4}$ bis $4,5 \cdot 10^{-4}$ liegen, das entspricht einem noch auflösbaren Wellenlängenabstand $d\lambda$ von 0,5 XE bis 0,7 XE, bzw. einer Energieauflösung ΔE von 2 eV bis 3 eV.

3. Betriebsdaten

Zur Erzeugung der Hochspannung stand eine Hochspannungsanlage von R. Seifert-Hamburg mit automatischer, frequenzabhängiger Netzregulierung und einem Röhrenstrom-Stabilisator zur Verfügung. Die Röntgenröhre wurde mit einer Spannung von 30 kV und einem Emissionsstrom von 30 mA bei einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr betrieben.

Für die Registrierung der Spektren wurde der hochempfindliche, doppeltseitig beschichtete Doneo-Film von der Firma Du Pont Fotowerke Adox GMBH verwendet.

Hinreichende Sicherheitsvorkehrungen erlaubten einen nahezu überwachungsfreien Betrieb der Anlage bei Tag und Nacht. Angaben über die im einzelnen verwendete Versuchsanordnung werden in den nachfolgenden Kapiteln bei der Besprechung der jeweiligen Ergebnisse gemacht.

4. Auswertung der Spektren

Die Eichung des Spektrographen in Wellenlängeneinheiten (XE) bzw. Energieeinheiten (eV) wurde nach dem von Läger (35) angegebenen Interpolationsverfahren vorgenommen. Als Referenzlinien dienten die Ni $K\beta_{1,3}$ -Linie, das Cu $K\alpha$ - und Ni $K\alpha$ -Dublett. Die Wellenlängen der Referenzlinien wurden der von Bearden (37) herausgegebenen Tabelle entnommen, ebenso der Umrechnungsfaktor $E \cdot \lambda = 12372,42 \text{ (kV} \cdot \text{XE)}$.

Die belichteten Filme wurden unter Standardbedingungen entwickelt. Da durch den schrägen Einfall der Strahlen auf den beidseitig beschichteten Film eine Verdoppelung des Linienprofils hervorgerufen wird, mußte die Emulsionsschicht auf der Rückseite des Films nach Abschluß des Entwicklungsprozesses vorsichtig abgelöst werden.

Mit einem Mikrophotometer der Firma Zeiss wurden die Filme an mindestens drei verschiedenen Stellen photometriert. Die einzelnen Photometerkurven wurden nach Augenmaß geglättet, anschließend normiert und zeichnerisch gemittelt.

Die Subtraktion des Untergrundes erfolgte nach dem allgemein üblichen Verfahren, von den Meßkurven einen konstanten oder linear an- bzw. absteigenden Untergrund abzuziehen. In die gemittelten Photometerkurven wurde das mit Hilfe der Interpolationsformel berechnete Energieraster eingezeichnet und nachfolgend die Energieskala linearisiert. Anschlußwerte bildeten die Energien der Ni $K\beta_{1,3}$ - und Cu $K\alpha_{1,2}$ -Linien, die als Referenzlinien in jeder Filmaufnahme enthalten waren.

5. Fehlerbetrachtung

Da in der vorliegenden Arbeit quantitative Aussagen lediglich über die Lage der Spektren gemacht werden, beschränkt sich die Diskussion in den folgenden Abschnitten auf die Fehlerquellen, die sich auf die Wellenlängen- bzw. Photonenenergieangabe der Spektrallinien beziehen.

a) Schrumpfung des Films während des Entwicklungsprozesses : Der Einfluß dieses Fehlers konnte durch das Vermessen der Referenzlinienabstände getestet werden. Es zeigte sich, daß die möglichen Abweichungen (bei mehr als 60 Aufnahmen) unter der Nachweisgenauigkeit des verwendeten Komparators liegen.

b) Fehlerquellen bei der Aufnahme der Photometerkurven : Will man eine unverzerrte Darstellung der Spektren erhalten, muß der Transport des Registrierpapiers zeitlich konstant und der Photometerspalt parallel zu den Spektrallinien des Films eingestellt sein. Der exakte Vorschub des Registrierpapiers wird durch die vom Schreiber aufgezeichneten Testmarken garantiert. Die Güte der Spaltjustierung läßt sich durch das Ausmessen der Referenzlinienabstände auf den Photometerkurven innerhalb der Ablesegenauigkeit des verwendeten Stahlmaßstabes überprüfen.

c) Ungenauigkeit bei der zeichnerischen Glättung und Mittelung der Photometerkurven und Unsicherheit bei der Festlegung der Maxima der Ramanlinien : Die zum Teil sehr geringen Intensitäten der Ramanlinien führen, bedingt durch die Überlagerung mit dem Comptonband, zu oft nur wenig ausgeprägten Strukturen der Spektren. Durch die zeichnerische Glättung und Mittelung der Photometerkurven können daher Verfälschungen in den Strukturmerkmalen hervorgerufen werden, die nicht mehr zu vernachlässigen sind. Da in der Regel die teilweise sehr breiten Ramanlinien in der steil abfallenden Flanke des Comptonbandes liegen, muß zur Bestimmung ihrer Maxima der Comptonuntergrund abgezogen werden. Der Verlauf

der Flanke ist aber im Bereich der Überlagerung nicht bekannt und kann nur durch zeichnerische Interpolation festgelegt werden. Die Unsicherheit, mit der diese Interpolation vorgenommen wird, beeinflußt die Genauigkeit der Bestimmung der Linienmaxima. Die Größe dieser beiden rein subjektiven Fehler spiegelt sich in der Schwankung der aus den Einzelaufnahmen ermittelten Photonenenergiewerte der Linienmaxima wider und kann durch den Fehler des Mittelwertes aus den Einzelaufnahmen beschrieben werden. Dieser Fehler schwankt von $\pm 0,5$ eV (bei relativ intensiven Ramanlinien mit ausgeprägter Struktur) bis $\pm 2,0$ eV (bei entsprechend schwachen, wenig strukturierten Ramanlinien).

d) Ungenauigkeit der Eichkurve des Spektrographen :
Die Größe dieses Fehlers wird auf $\pm 0,5$ eV abgeschätzt.

Der Gesamtfehler bei der Photonenenergieangabe setzt sich im wesentlichen aus den in den Punkten c) und d) aufgeführten Beiträgen zusammen. Er liegt in einem Bereich von ± 1 eV bis ± 2 eV.

V. Messungen und Ergebnisse

Die Experimente wurden an Beryllium, Berylliumoxid, Lithium, Lithiumfluorid, Natrium, Aluminium und Silicium als Streukörper durchgeführt. Bei Beryllium und Lithium erfolgt die Ramanstreuung an den K-Elektronen, bei den übrigen aufgezählten Elementen an den L-Elektronen. Als Primärstrahlung diente bei allen Messungen das Cu K α -Dublett.

1. Ramanstreuung an den K-Elektronen

a. Beryllium

Es wurde polykristallines Beryllium in Form eines 0,3 mm starken Bleches mit einer Fläche von 30 x 25 mm² verwendet. Die Breite der Streufläche (maximal 30 mm) konnte mittels einer Bleiabschirmung auf die gewünschte Größe reduziert werden. Die Oberfläche der Probe mußte während der Messung von Zeit zu Zeit von der störenden Oxidschicht befreit werden.

α . Untersuchungen über den Einfluß des Streuwinkels und der Streuwinkelbreite auf den Kontrast zwischen Ramanlinien und Comptonuntergrund

In einer Reihe von Testaufnahmen wurde die Einstellung der Meßanordnung gesucht, die zu einem optimalen Kontrast zwischen Ramanlinie und Comptonuntergrund führt.

Die Spektren wurden sowohl mit dem an der Berylliumprobe reflektierten als auch mit dem durch die Probenfläche hindurchtretenden Streulicht aufgenommen. Da bei der Durchstrahlung der Probe die Primärstrahlen ohne zusätzliche lichtschwächende Blendensysteme durch die gleichzeitig als Austrittsfenster wirkende Probe exakt auf jede gewünschte Größe ausgeblendet werden können und da zudem das Brems-

strahlkontinuum bei Durchtritt durch die Probe viel stärker geschwächt wird als bei der Reflexion an der Probenoberfläche, wurde im weiteren Verlauf der Messungen ausschließlich mit dem durch die Probe durchtretenden Streulicht gearbeitet.

Nach den Ausführungen von Kapitel III wird der Kontrast zwischen Ramanspektrum und Comptonuntergrund im wesentlichen durch die Wahl des mittleren Streuwinkels ϑ_m und der Streuwinkelbreite bestimmt. Da beide Parameter voneinander unabhängig sind, wurde zuerst bei festgehaltenem mittleren Streuwinkel $\vartheta_m = 50^\circ$ durch Variation des Abstandes Quelle - Probe und durch Variation der Größe der Probenfläche - bei gleichzeitiger Änderung des Abstandes Probe - Kristall (zur homogenen Ausleuchtung des Kristalls) - die Streuwinkelbreite ermittelt, die bei noch zumutbarer Meßdauer zu einem kontrastreichen Ramanspektrum führt.

Als günstigste Versuchsbedingungen wurden folgende Daten gefunden :

Abstand Quelle - Berylliumprobe = 65 mm

Abstand Berylliumprobe - Kristall = 145 mm

Probenfläche = 11 x 25 mm²

Aus diesen Werten ergibt sich eine Streuwinkelbreite von $\Delta\vartheta = \pm 11^\circ$.

Die Kurve 1 in Abb.5 stellt ein unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenes Ramanspektrum dar. Die Exposition betrug 700 mA.h bei einer Röhrenspannung von 30 kV.

Im Anschluß daran wurde mit Hilfe von Sollerblenden zwischen Primärstrahlenquelle und Probe bzw. Probe und Kristall die Streuwinkelbreite schrittweise reduziert. Kurve 2 in Abb.5 gibt den Intensitätsverlauf eines Spektrums wieder, das mit einer Streuwinkelbreite von $\Delta\vartheta = \pm 4^\circ$ aufgenommen wurde.

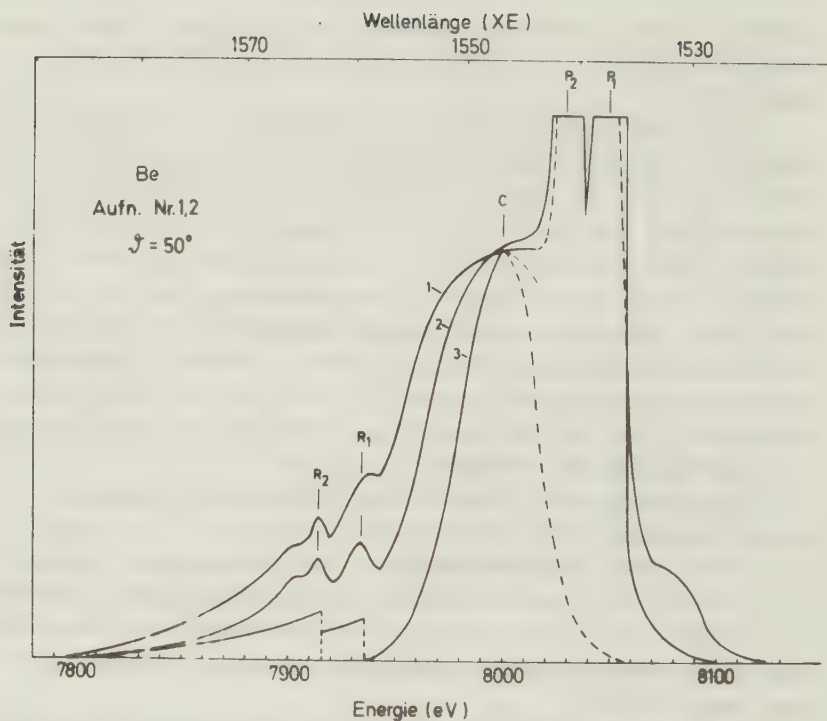


Abb. 5. Streuspektrum von metallischem Beryllium

Kurve 1. $\vartheta_m = 50^\circ$; $\Delta\vartheta = \pm 11^\circ$

Kurve 2. $\vartheta_m = 50^\circ$; $\Delta\vartheta = \pm 4^\circ$

Kurve 3. Verlauf des Comptonbandes nach Berechnungen von Weiss et al.

Ein Vergleich mit der Kurve 1 zeigt, daß unter Verwendung von Sollerblenden das Comptonband merklich schmaler wird. Die Intensität des Comptonuntergrundes ist am Ort der Ramanlinie nunmehr so gering, daß die Strukturen der Ramanlinie deutlich hervortreten können. Den Qualitätsunterschied der beiden Spektren erkennt man am besten an der mit R_1 bezeichneten Ramanlinie. Ist in der Kurve 1 R_1 nur durch eine Schulter im Intensitätsverlauf der Comptonbandflanke angedeutet, so tritt R_1 in der Kurve 2 durch einen ausgeprägten, linienhaften Intensitätsanstieg aus dem Untergrund hervor. Dieser gute Kontrast zwischen der modifizierten Linie und dem Untergrund muß allerdings mit einer Verlängerung der Meßdauer um den Faktor 3 gegenüber der Belichtungszeit bei der Aufnahme des Spektrums ohne Sollerblenden erkauft werden.

Zum Vergleich mit den experimentellen Spektren ist in Abb.5 noch die von Weiss et al. (38) berechnete spektrale Verteilung des Comptonbandes eingezeichnet (Kurve 3). Der Berechnung wurde ein Streuwinkel von $\vartheta = 50^\circ$ und eine Primärstrahlung zugrunde gelegt, die sich aus den beiden Wellenlängen des Cu K α -Dubletts zusammensetzt. Die natürliche Linienbreite der Cu K α -Linien wurde nicht berücksichtigt. Der Berechnung zufolge besteht der Hauptanteil des Comptonbandes aus der Streuung der Cu K α -Strahlen an den L-Elektronen der Berylliumprobe. Der Dublettcharakter der verwendeten Primärstrahlung führt dabei zu einer zusätzlichen Verbreiterung des Bandes. Der Beitrag der K-Elektronen an der Comptonstreuung setzt auf der niederenergetischen Seite in einem Abstand von der Primärlinie ein, der der Anregungsenergie der K-Elektronen in Beryllium entspricht. Das berechnete Spektrum läßt erkennen, daß bei einem Streuwinkel $\vartheta \leq 50^\circ$ die Ramanlinie von dem Hauptanteil des Comptonbandes völlig getrennt ist, sofern dieses durch exakte Winkeleinstellung auf die natürliche Bandbreite reduziert wird. Eine experimentelle Realisierung des berechneten Spektrums mit Hilfe noch feinerer Sollerblenden ist

jedoch auf Grund der damit verbundenen enormen Intensitätsabnahme nicht möglich.

Bei unveränderter Streuwinkelbreite $\Delta\vartheta = \pm 11^\circ$ (entsprechend der Versuchsanordnung von Aufn. 1 in Abb. 5) wurde in einer weiteren Meßreihe der zweite Parameter, der Streuwinkel ϑ_m , variiert. Im einzelnen wurden folgende Streuwinkel eingestellt: $\vartheta_m = 90^\circ, 85^\circ, 65^\circ, 60^\circ, 55^\circ, 50^\circ, 30^\circ$.

Das Ergebnis der Messungen ist in den Abb. 6, 7 und 8 wiedergegeben. Ein Vergleich zwischen den einzelnen Spektren zeigt, daß das Comptonband, dessen breites Maximum bei einem Winkel von $\vartheta_m = 85^\circ$ mit dem Ramanspektrum zusammenfällt, mit abnehmendem Streuwinkel immer näher zur unmodifizierten Linie verschoben und gleichzeitig schmaler wird, und daß dadurch die Ramanlinien, die ihre Lage mit dem Streuwinkel nicht verändern, im gleichen Maße stärker aus der langwelligen Flanke des Comptonbandes hervortreten. Den besten Kontrast zwischen Ramanlinie und Comptonuntergrund finden wir bei dem Streuwinkel $\vartheta_m = 30^\circ$. In diesem Fall ist der Comptonuntergrund, der von dem Beitrag der L-Elektronen an der Streuung herrührt, nahezu gleich Null.

Die optimale Versuchsbedingung für die Ramanstreuung an einer Berylliumprobe ist somit durch einen Streuwinkel $\vartheta_m = 30^\circ$ und einer Streuwinkelbreite von $\Delta\vartheta = \pm 11^\circ$ gegeben. Die Belichtungszeit für eine Aufnahme des Spektrums unter diesen Bedingungen verlängert sich gegenüber einer Aufnahme, die bei einem Streuwinkel von $\vartheta_m = 85^\circ$ erfolgt (bei diesem Winkel hat die Ramanlinie in etwa maximale Intensität), um den Faktor 1,6.

Die Ausführungen von Kapitel III werden somit durch die Experimente vollauf bestätigt. Die Messungen zeigen jedoch, daß es - ganz abgesehen von der Intensitätsfrage - viel wirksamer ist, die Streuwinkelbreite nur im bescheidenen Maße zu reduzieren und dafür den Streuwinkel ϑ_m stärker zu verändern als umgekehrt bei festgehaltenem ϑ_m die Streuwinkelbreite etwa durch Sollerblenden allzu drastisch zu verkleinern.

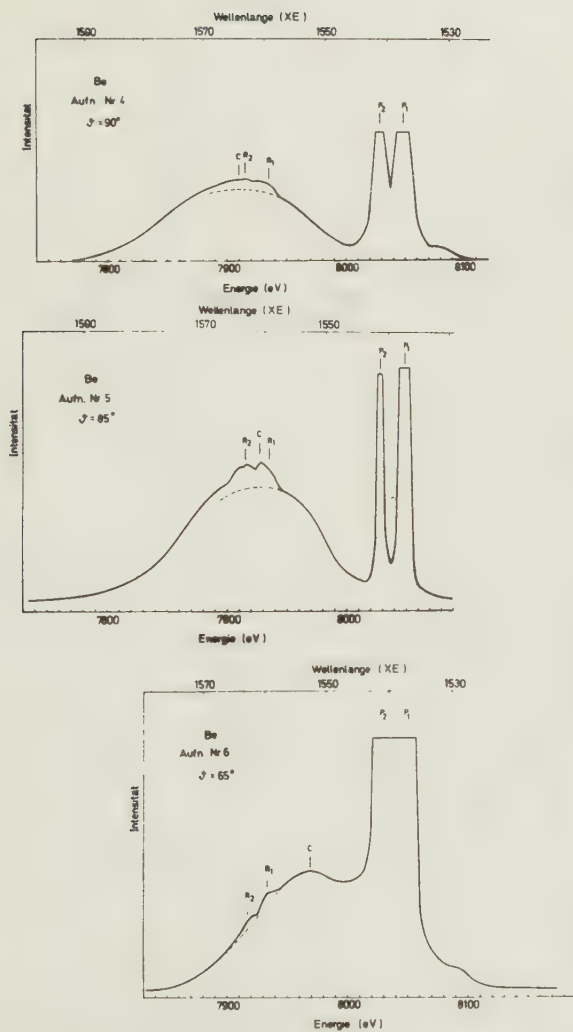


Abb. 6. Streuspektrum von metallischem Beryllium
bei Variation des Streuwinkels

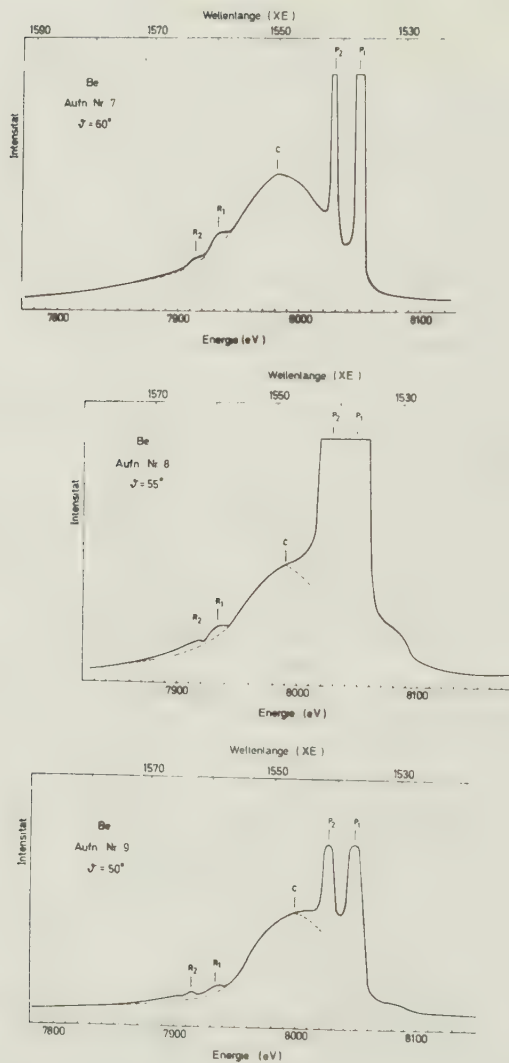


Abb. 7. Streuspektrum von metallischem Beryllium bei Variation des Streuwinkels

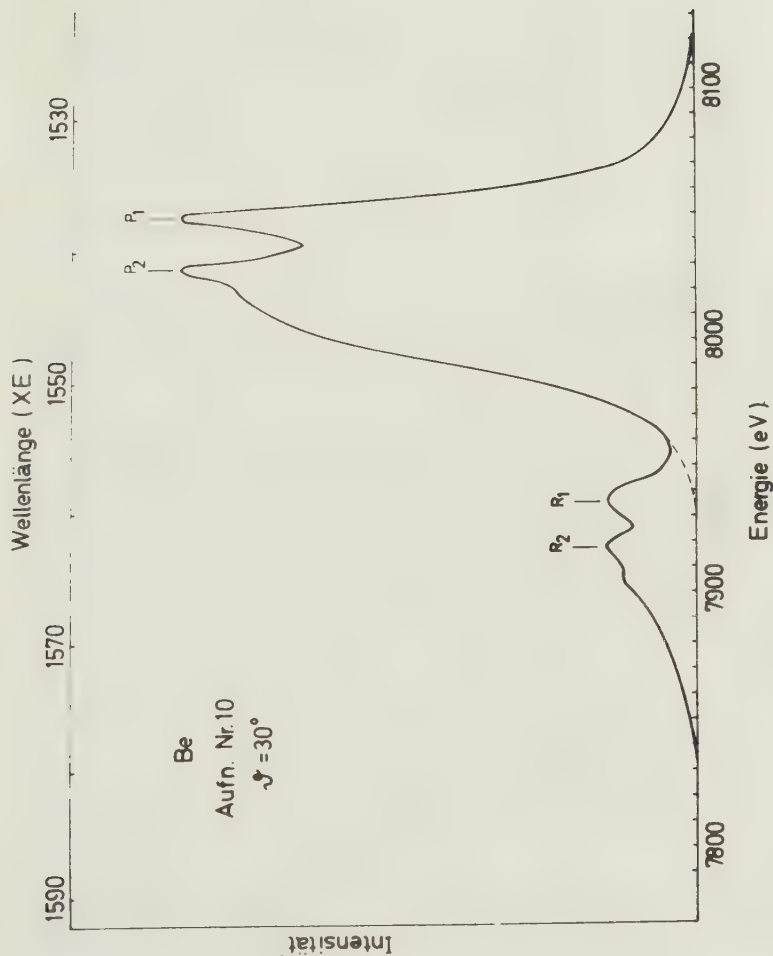


Abb. 8. Streuspektrum von metallischem Beryllium

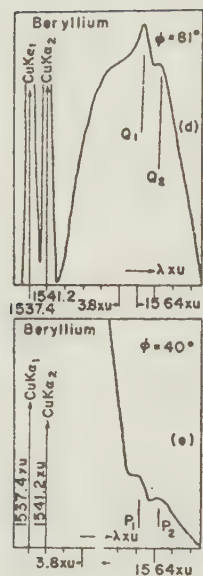


Abb. 9a. Streuspektrum von
metallischem Beryllium nach
Das Gupta

$$Q_1 \text{ (bzw. } P_1) \triangleq R_1$$

$$Q_2 \text{ (bzw. } P_2) \triangleq R_2$$

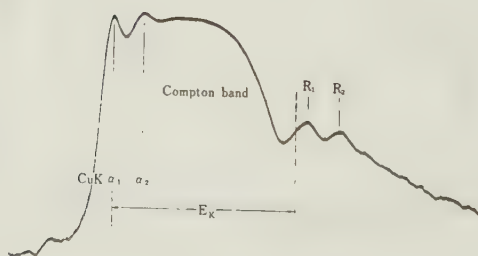


Abb. 9b. Streuspektrum von metallischem Beryllium
nach Hayasi

In Abb. 9a und 9b ist das von Das Gupta (23) bzw. Hayasi (30) erhaltene Ramanspektrum bei der Streuung von Cu $K\alpha$ -Strahlen an Beryllium wiedergegeben. Ein Vergleich mit den Spektren aus Abb. 6, 7 und 8 zeigt, daß unsere Versuchsanordnung bezüglich der Lichtstärke, des Auflösungsvermögens und der optimalen Justierung durchaus den von den beiden Autoren verwendeten Meßvorrichtungen ebenbürtig ist.

β. Form und Lage des Ramanspektrums

Die Spektren in Abb. 5, 6, 7 und 8 zeigen alle den gleichen Aufbau. Unmittelbar an die kohärent gestreuten, stark überexponierten Primärlinien P_1 (Cu $K\alpha_1$) und P_2 (Cu $K\alpha_2$) schließt sich das Comptonband an, das von der Streuung der Cu $K\alpha_{1,2}$ -Strahlen an den L-Elektronen der Probe herrührt. Die spezielle Lage des breiten Maximums C hängt von der Größe des jeweils eingestellten Streuwinkels ab. In der langwelligen, weit ausschwingenden Comptonbandflanke liegt das mit R_1 und R_2 gekennzeichnete Ramanspektrum. Entsprechend dem eingestrahltten Cu $K\alpha$ -Dublett hat auch das Ramanspektrum Dublettcharakter. R_1 entsteht durch die Ramanstreuung der Cu $K\alpha_1$ -Strahlen an den Beryllium K-Elektronen, R_2 wird durch die Streuung der Cu $K\alpha_2$ -Strahlen erzeugt. Die Form des Ramanspektrums ist durch eine bandartig verbreiterte, nur wenig strukturierte Linie gegeben, die je nach dem Kontrast in den einzelnen Aufnahmen mehr oder weniger stark ausgeprägt ist.

Zur genauen Festlegung der energetischen Lage des Ramanspektrums wurden die in allen Aufnahmen nach Abzug des Comptonuntergrundes eindeutig bestimmbaren Linienmaxima von R_1 und R_2 vermessen.

Tabelle 1. Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanlinien R_1 und R_2
(Streuung an metallischem Beryllium)

Aufn. Nr.	Streuwinkel	R_1			R_2		
		λ (XE)	E (eV)	ΔE^* (eV)	λ (XE)	E (eV)	ΔE^* (eV)
4	90°	1559,2	7935	112,8	1563,2	7915	112,8
5	85°	1559,2	7935	112,8	1563,2	7915	112,8
6	65°	1559,5	7933,5	114,3	1562,7	7917	110,8
7	60°	1559,6	7933	114,8	1563,3	7914,5	113,3
8	55°	1559,4	7934	113,8	1563,3	7914,5	113,3
1	50°	1559,4	7934	113,8	1563,4	7914	113,8
2	50°	1559,4	7934	113,8	1563,4	7914	113,8
9	50°	1559,2	7935	112,8	1563,5	7913,5	114,3
10	30°	1559,1	7935,5	112,8	1562,7	7917,5	110,3
Mittelwert :		1559,4	7934,4	113,5	1563,2	7915	112,8
Absoluter Größtfehler :		± 1 eV bzw. $\pm 0,2$ XE					

* ΔE ist der zu der einzelnen Ramanstruktur führende Energieverlust der Primärstrahlung bei der Streuung an den K-Elektronen der Probe. In abgekürzter Schreibweise wird im folgenden ΔE als die Anregungsenergie der Ramanstruktur bezeichnet werden.

Eine Zusammenstellung der entsprechenden Wellenlängen- und Energiewerte in der Tabelle 1 läßt erkennen, daß sich die Lage des Ramanspektrums - im Einklang zur theoretischen Voraussage - nicht mit der Beobachtungsrichtung ändert. Die Streuung der Einzelwerte ist durch den rein zufälligen Fehler bedingt, der bei der Subtraktion des Comptonuntergrundes von der Ramanlinie entsteht, und zeigt keinen systematischen Gang mit dem Streuwinkel.

Die Photonenenergie des Linienmaximums von R_1 bzw. R_2 beträgt im Mittel 7934,4 eV bzw. 7915 eV. Das entspricht einem Energieverlust der Primärstrahlung P_1 bzw. P_2 von 113,5 eV bzw. 112,8 eV. Der relative Abstand zwischen den beiden Linien beträgt 19,4 eV und ist somit gleich dem Dublett Abstand der Primärlinien (19,9 eV).

Zum Vergleich sei die von Das Gupta (23) und Hayasi (30) gemessene Energieverschiebung der Ramanstreustrahlen angegeben. Das Gupta erhält für die Streuung der Cu K α -Strahlen an Beryllium einen Energieverlust von 124 eV, bei Hayasi beträgt die Verschiebung 114,7 eV.

Zur genaueren Diskussion der Form des Ramanspektrums beschränken wir uns auf die Betrachtung der Aufnahmen Nr. 2 ($\vartheta_m = 50^\circ$) und Nr. 10 ($\vartheta_m = 30^\circ$). In Abb. 10a und 10b sind die Ramanspektren wiedergegeben, die aus den Meßkurven 2 bzw. 10 durch Subtraktion des Comptonuntergrundes erhalten wurden. Beide Abbildungen zeigen ein ausgedehntes, 100 eV bis 150 eV breites, nur wenig strukturiertes Spektrum. Der geringe Abstand der eingestrahlten Primärlinien führt zu einem so starken Überlappen der beiden Ramanlinien R_1 und R_2 , daß die langwellige Flanke von R_1 der Beobachtung völlig entzogen wird. Der Überlagerung ist es auch zuzuschreiben, daß R_2 intensiver als R_1 erscheint, obgleich das Intensitätsverhältnis von R_2 zu R_1 gleich dem des Cu K α -Dubletts sein müßte. Die spektrale Intensitätsverteilung besitzt auf der niederenergetischen Seite von R_2 eine zusätzliche Struktur B_2 , die sich in der Kurve 10a als eine

stark ausgeprägte Schulter zeigt und in Abb. 10b die Form eines schwach angedeuteten Nebenmaximums hat. An der Realität dieser Struktur ist nicht zu zweifeln, da die beiden Spektren durch Mittelung der Photometerkurven von einer Reihe von Aufnahmen gewonnen wurden und somit ein zufälliges Zustandekommen des Nebenmaximums auf Grund von Kornfehlern des Films auszuschließen ist. Daß das Nebenmaximum bei den übrigen Spektren der Abb. 6 und 7 nicht zu beobachten ist, liegt an der zu starken Überlagerung der Ramanlinie mit dem Comptonuntergrund. Eine entsprechende Struktur in R_1 geht durch die Überlappung mit R_2 verloren.

Nach den Voraussagen des Verfassers (27) und nach der Theorie von Mizuno und Ohmura (31) soll die Form des Ramanspektrums mit der des gleichnamigen Absorptionsspektrums vergleichbar sein. In Abb. 10c ist das K-Absorptionsspektrum von Beryllium (nach einer Arbeit von Lukirskii und Brytov (39)) wiedergegeben. Die Energiewerte der Absorptionskante und der Absorptionsmaxima sind zusammen mit den von uns gemessenen Werten in der Tabelle 2 aufgeführt.

Ein Vergleich der beiden Messungen zeigt, daß die Anregungsenergie ΔE von R_1 bzw. R_2 sehr gut mit der Energie des ersten Absorptionsmaximums A übereinstimmt und daß die Schulter B_2 im Ramanspektrum dem zweiten Maximum B im Absorptionsspektrum entspricht. Beide Spektren besitzen somit einander entsprechende Strukturmerkmale. Daß das Ramanspektrum an Stelle einer steilen dem Absorptionssprung vergleichbaren Kante nur einen breiten, mäßig geneigten Flankenanstieg aufweist, läßt sich - von der apparativen Verzerrung abgesehen - durch die endliche Halbwertsbreite der bei den Streuexperimenten verwendeten Primärstrahlung erklären.

Die Voraussage von dem Verfasser und von Mizuno und Ohmura kann somit im großen und ganzen als bestätigt betrachtet werden. Eine Übereinstimmung der Spektren in allen Einzelheiten darf auf Grund der verschiedenartigen Gesetzmäßigkeiten der beiden Phänomene nicht erwartet werden.

Tabelle 2. Vergleich des Ramanspektrums mit dem K-Absorptionsspektrum

Ramanspektrum			K-Absorptionsspektrum	
	Aufn. Nr. 2 $\Delta E^*(\text{eV})$	Aufn. Nr. 10 $\Delta E^*(\text{eV})$	E(eV)	
			K-Kante	
			1. Stufe	111,45
			2. Stufe	112,5
			1. Max. A	113
R ₁	113,8	112,8		
R ₂	113,9	110,3		
B ₁	--- -	--- -	2. Max. B	123
B ₂	124,8	123,8		

* siehe Fußnote von Tabelle 1.

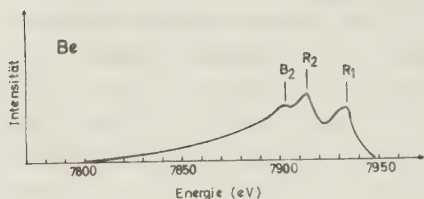


Abb. 10a.

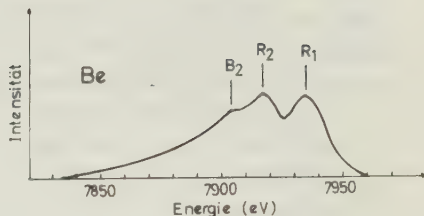


Abb. 10b.

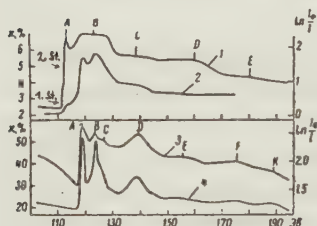


Abb. 10c.

- 1) K-Absorptionsspektrum von Be
- 2) Quantenausbeute von Be
- 3) K-Absorptionsspektrum von Be in BeO
- 4) Quantenausbeute von BeO

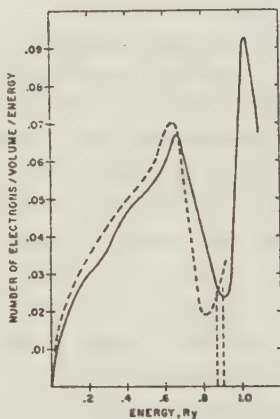


Abb. 10d.

- Abb. 10. a) Ramanlinien von Beryllium aus Kurve 2 ($\varphi_m = 50^\circ$)
 b) Ramanlinien von Beryllium aus Kurve 10 ($\varphi_m = 30^\circ$)
 c) K-Absorptionsspektrum von Beryllium nach Lukirskii
 d) Zustandsdichtevertelung in Beryllium nach Berechnungen von Loucks und Cutler (40)
 Vertikale, gestrichelte Linien : Lage der Fermienergie

γ. Winkelabhängigkeit der Ramanlinienintensität

Aus den in Abb. 6 und 7 wiedergegebenen Spektren läßt sich die Winkelabhängigkeit der Ramanlinienintensität bestimmen. Zur Angabe der relativen Intensität im Maximum der Ramanlinie R_1 mußte das Comptonbandmaximum C als Bezugsgröße verwendet werden, da die Rayleighlinien auf Grund ihrer zu großen Überbelichtung nicht in Frage kamen. Die Bestimmung der Größe des Intensitätsverhältnisses von R_1 und C in den einzelnen Spektren erfolgte mit Hilfe einer für die verwendete Filmsorte aufgenommenen Schwärzungskurve.

Da in der Meßreihe als einzige Variable der Streuwinkel auftritt, ist die Intensität von R_1 proportional zu dem Produkt aus der Intensität der Primärstrahlung I_0 und der gesuchten Winkelfunktion $g(\vartheta)$:

$$I_{R_1}(\vartheta) \approx I_0 g(\vartheta) ;$$

Analog gilt für die Intensität des Comptonbandmaximums C :

$$I_C(\vartheta) \approx I_0 f(\vartheta) ;$$

Aus den beiden Beziehungen ergibt sich für die gesuchte Winkelfunktion $g(\vartheta)$ folgende Proportionalität :

$$g(\vartheta) \approx f(\vartheta) I_{R_1} / I_C ;$$

$f(\vartheta)$ kann näherungsweise aus der von Klein und Nishina (41) angegebenen Beziehung für die Intensität der inkohärenten Streuung an freien Elektronen berechnet werden.

In Abb. 11 ist das Produkt aus $f(\vartheta)$ und dem gemessenen Intensitätsverhältnis I_{R_1} / I_C gegen den Streuwinkel ϑ aufgetragen. Die erhaltene Kurve zeigt ein Maximum bei einem Streuwinkel von $\vartheta = 85^\circ$. Unseren Messungen zufolge besitzt also die Intensität der Ramanlinie R_1 bei einem Streuwinkel von $\vartheta = 85^\circ$ ein deutliches Maximum. Nach einer ungefähren Abschätzung von Sommerfeld (6) sollte die maximale Intensität der Ramanlinie unter dem Streuwinkel auftreten,

bei dem das Comptonbandmaximum mit der Ramanlinie zusammenfällt. Für die Streuung von Cu $K\alpha$ -Strahlen an Beryllium ist dieser Streuwinkel gleich 81° .

Die unterbrochen gezeichnete Kurve in Abb. 11 stellt die von Schnaidt (7) angegebene Winkelabhängigkeit der Ramanlinienintensität dar (siehe Kapitel II Gl. 3). Die Berechnung der Kurve wurde näherungsweise unter Vernachlässigung des Abschirmverhältnisses Z'/Z für den Elektronenübergang von $n = 1$ nach $n = 2$ und der Ordnungszahl $Z = 4$ durchgeführt.

In Anbetracht des approximativen Charakters der berechneten Kurve und der großen Unsicherheit, mit der die Meßkurve behaftet ist, kann die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als recht befriedigend bezeichnet werden.

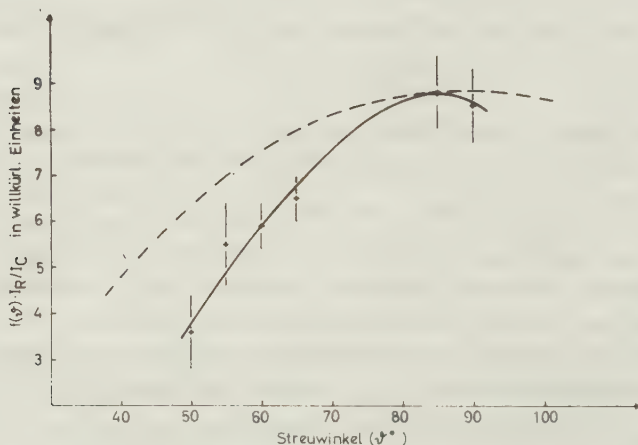


Abb. 11. Winkelabhängigkeit der Ramanlinienintensität

Die Ungenauigkeit der einzelnen Meßpunkte wird durch die Breite der Fehlerbalken im Diagramm ausgedrückt. Die Größe des Gesamtfehlers setzt sich im wesentlichen aus folgenden Beiträgen zusammen :

Zur Angabe der Intensität von R_1 muß der Anteil der Comptonstreuung von der Gesamtintensität am Ort der Ramanlinie abgezogen werden. Da der Verlauf des Comptonbandes im Bereich des ausgedehnten Ramanspektrums nicht bekannt ist, muß er durch zeichnerische Interpolation festgelegt werden. Die Unsicherheit, mit der diese Interpolation erfolgt, geht bei der Bestimmung der Ramanlinienintensität aus der Schwärzungskurve sehr stark als Fehler ein.

Bei der Bildung des Intensitätsverhältnisses I_R / I_C wurde nicht berücksichtigt, daß sich das Comptonband aus der Streuung der $Cu K\alpha_1$ - und $Cu K\alpha_2$ -Strahlen zusammensetzt und daß der Beitrag jeder der beiden Streustrahlen zum Comptonbandmaximum je nach Größe des eingestellten Streuwinkels verschieden ist.

Des weiteren ist die Intensität im Comptonbandmaximum bei kleinen Streuwinkeln durch die Überlagerung mit der Rayleighlinie nur sehr ungenau anzugeben.

d. Diskussion des Ramanspektrums

Ein Vergleich des Ramanspektrums mit dem K-Absorptionsspektrum von Beryllium zeigt, daß beide Spektren nicht nur in der Lage der Kante sondern auch in den nachfolgenden Strukturen übereinstimmen. Auch aus dieser Übereinstimmung der Strukturen folgt, daß das Ramanspektrum der Streuung der Primärstrahlen an den K-Elektronen der Berylliumprobe zugeschrieben werden muß. Die kurzweilige Kante, mit der die Ramanbande einsetzt, entspricht dabei dem Übergang

der K-Elektronen in die ersten freien Zustände unmittelbar oberhalb der Fermifläche. Das erste kantennahe Maximum R_1 bzw. R_2 kann dem Übergang der K-Elektronen in das Maximum der Zustandsdichte zugeordnet werden, das sich nach der Bandberechnung von Loucks und Cutler (siehe Abb. 10d) unmittelbar an die Fermigrenze anschließt. Die Struktur des Ramanspektrums spiegelt somit die Zustandsdichteverteilung in dem unbesetzten Teil des Leitungsbandes wider. Durch die Variation des Streuwinkels konnte gezeigt werden, daß die Lage der Kante und der kantennahen Strukturen von der Wahl der Beobachtungsrichtung unabhängig ist, daß aber die Intensität der Ramanbande eine Funktion des Streuwinkels ist.

Die beobachtete Ramanstreustrahlung zeigt somit alle die von der Theorie geforderten Eigenschaften. Sie ist daher mit dem Teil der Comptonstreustrahlung gleichzusetzen, der nach den Voraussagen der Theorie durch den Übergang der Elektronen in die diskreten Energieniveaus zustande kommt. Da aber das Streuexperiment nicht an freien Berylliumatomen mit diskreten Energieniveaus sondern an metallischem Beryllium mit einer dem Festkörperzustand entsprechenden Bandstruktur durchgeführt wurde, besteht das beobachtete Ramanspektrum nicht aus einer Reihe diskreter Linien, sondern aus einer strukturierten Bande.

Die gesamte inkohärente Streustrahlung in unseren Experimenten setzt sich somit aus einer intensiven kontinuierlichen Comptonstreuung an den quasifreien L-Elektronen und aus einer intensitätsschwachen diskontinuierlichen Comptonstreuung an den gebundenen K-Elektronen zusammen.

b. Ramanstreuung an den K-Elektronen von Beryllium in BeO

Fein pulverisiertes BeO wurde zu einer ungefähr 1mm starken Probe gepreßt. Die Justierung der Versuchsanordnung konnte von den vorhergehenden Experimenten unverändert übernommen werden. Die durch die Probe hindurchtretende Streustrahlung wurde unter einem Winkel von 60° abgenommen. Die Exposition betrug im Mittel 1400 mAh bei einer Röhrenspannung von 30 kV.

α . Form und Lage des Ramanspektrums

Abb. 12a zeigt den Verlauf des Spektrums, das durch Mittelung mehrerer Aufnahmen erhalten wurde. Die Form des Spektrums gleicht den Meßkurven von metallischem Beryllium in allen wesentlichen Einzelheiten. An das Rayleighlinien-dublett P_1 und P_2 schließt sich, zu größeren Wellenlängen verschoben, das Comptonband C an. Aus dem flachen langwelligen Abfall des inkohärenten Streuuntergrundes hebt sich deutlich das Ramanliniendublett R_1 und R_2 hervor.

Von dem Comptonuntergrund isoliert und um den Faktor vier vergrößert ist das Ramanspektrum in Abb. 12b wiedergegeben. Die Ramanbande in BeO ist wesentlich schmaler als die von metallischem Beryllium. Demzufolge ist auch die Überlagerung der beiden Linien geringer. Die Intensität von R_2 ist kleiner als die von R_1 , wenn auch das Verhältnis zwischen den beiden nicht dem zu erwartendem Intensitätsverhältnis des Primärstrahlendubletts entspricht. Analog zu dem Streuspektrum von metallischem Beryllium tritt in den beiden Spektren auf der niederenergetischen Seite von R_1 bzw. R_2 ein Nebenmaximum B_1 bzw. B_2 auf.

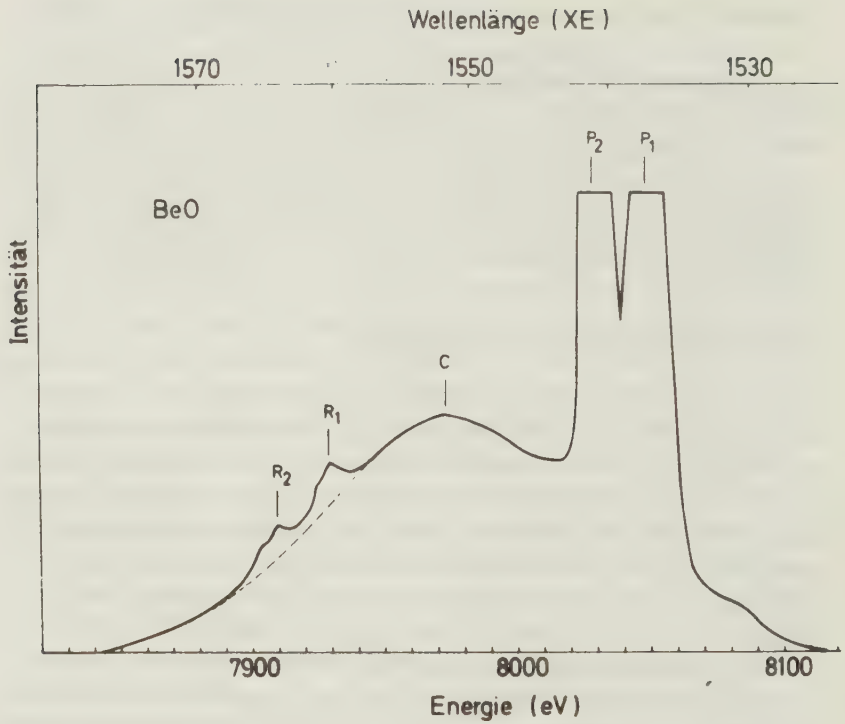


Abb. 12a. Streuspektrum von Be in BeO

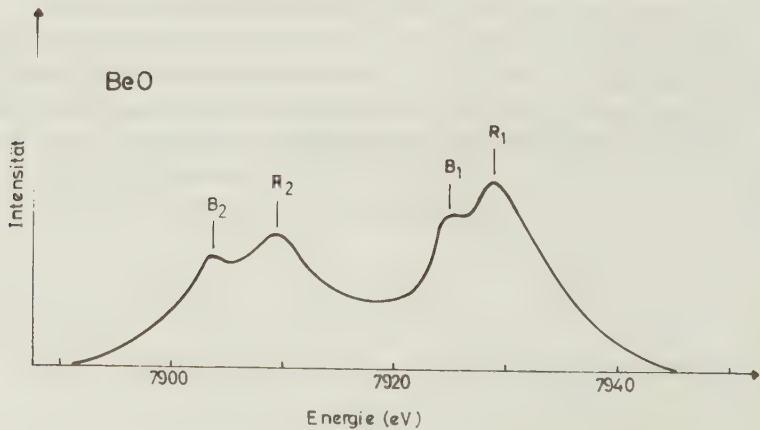


Abb. 12b. Ramanlinien von Be in BeO

In Tabelle 3 sind die Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanbandstrukturen und deren Anregungsenergie-
werte ΔE aufgeführt. Zum Vergleich mit den Absorptions-
messungen an BeO von Lukirskii (siehe Abb. 10c) sind der
Tabelle die Energiewerte der Absorptionskante und der
kantennahen Maxima beigelegt.

Tabelle 3. Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanstrukturen
im Streuspektrum von BeO; Energiewerte der
Absorptionsstrukturen von Be in BeO

Ramanspektrum				K-Absorptionsspektrum	
	$\lambda(\text{XE})$	$E(\text{eV})$	$\Delta E^*(\text{eV})$		$E(\text{eV})$
				Kante	118,1
R_1	1560,4	7929	118,8	1. Max. A	118,75
R_2	1564,2	7909,5	118,3		
B_1	1561,2	7925	122,8	2. Max. B	123,75
B_2	1565,4	7903,7	123,1		

Absoluter Größtfehler : $\pm 1 \text{ eV}$ bzw. $\pm 0,2 \text{ XE}$.

* siehe Fußnote Tabelle 1.

Analog zu den Messungen an metallischem Beryllium
lassen sich auch hier die Ramanstrukturen R_1 und B_1 bzw.
 R_2 und B_2 den Absorptionsmaxima A und B zuordnen. Beide
Spektren besitzen somit im kantennahen Bereich äquivalente
Strukturmerkmale. Das Fehlen eines steilen, der Absorptions-
kante ähnlichen Intensitätsanstieges auf der kurzwelligen

Seite von R_1 bzw. R_2 liegt wie im Fall vom metallischen Beryllium in der speziellen Wahl der Primärstrahlung begründet.

β. Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage der Ramanspektren.

In Tabelle 4 sind die Anregungsenergien der Ramanstrukturen aus den Messungen an Beryllium und BeO und die Energiewerte der entsprechenden Strukturen aus den gleichnamigen K-Absorptionsspektren zusammengestellt.

Tabelle 4. Anregungsenergien der Ramanstrukturen von Be und BeO; Lage der Absorptionsstrukturen nach Messungen von Lukirskii (39)

Ramanspektrum			K-Absorptionsspektrum		
Be		BeO	Be		BeO
$\Delta E^*(\text{eV})$		$\Delta E^*(\text{eV})$	$E(\text{eV})$		$E(\text{eV})$
			Kante	111,45 112,5	118,1
R_1	113,5	118,8	1.Max.	113	118,75
R_2	112,8	118,3			
B_1	--- -	122,8	2.Max.	123	123,75
B_2	124,3	123,1			

* siehe Fußnote Tabelle 1.

Ein Vergleich zwischen den einander entsprechenden Strukturen zeigt, daß die Anregungsenergie von R_1 bzw. R_2 beim Übergang vom metallischen Beryllium zum nichtleitenden BeO um 5,4 eV größer wird, die Lage des Nebenmaximums B in beiden Spektren aber nahezu gleich bleibt.

Ein völlig analoges Verhalten beobachtet man bei den K-Absorptionsspektren von Beryllium im Metall und im Oxid. Die Kante wandert beim Übergang vom Metall zum Isolator um 6,6 eV, das 1. Absorptionsmaximum A um 6,7 eV, das 2. Maximum B dagegen nur um 0,7 eV zu größeren Energien.

Der völlig gleichlaufende Strukturwandel in der Raman- und Absorptionsbande bei einem Wechsel des Bindungspartners kann als weiterer Beweis für die Vorstellung dienen, daß die Feinstruktur der Ramanstreuung durch die Energieverteilung der Elektronenzustände in den unbesetzten Bändern bedingt ist.

c. Ramanstreuung an den K-Elektronen von Lithium in metallischem Lithium und in Lithiumfluorid

Von einem massiven Lithiumblock wurde eine ungefähr 1,5 mm starke Scheibe in der erfordernten Größe abgeschnitten, die sorgfältig gereinigte Probe wurde in einem speziell zu diesem Zweck konstruierten, strahlendurchlässigen Probenbehälter eingebracht und durch eine dünne Ölschicht luftdicht abgeschlossen. Der Streuwinkel betrug 100° . Die Exposition belief sich in etwa auf 700 mAh bei einer Röhrenspannung von 30 kV.

Zur Herstellung der LiF-Probe wurde die fein pulverisierte Substanz unter hohem Druck zu einer 1 mm dicken Scheibe gepreßt. Die Streustrahlung wurde unter einem Winkel von 90° abgenommen. Die Belichtungszeit betrug bei unveränderter Leistung der Röntgenröhre das doppelte gegenüber der Meßdauer bei metallischem Lithium.

α. Form und Lage der Spektren

Abb. 13a zeigt die spektrale Verteilung der an metallischem Lithium gestreuten Cu $K\alpha$ -Strahlen und Abb. 13b das vom Comptonuntergrund abgetrennte Ramanspektrum. In Abb. 14a und 14b sind die entsprechenden Kurven für LiF angegeben. Auf Grund der geringen Anregungsenergie der K-Elektronen von Lithium und der damit verbundenen schwachen Verschiebung der Ramanlinien relativ zu den Primärstrahlen mußte der Streuwinkel sehr groß gewählt werden, um eine Überlagerung der Ramanstrukturen mit dem Comptonbandmaximum zu vermeiden. Demzufolge erhalten wir einen gegenüber den Beryllium-Messungen abgewandelten Aufbau des Spektrums. Das Comptonbandmaximum C ist in beiden Spektren so weit von den Rayleighlinien P_1 und P_2 zu kleineren Energien verschoben, daß die Ramanlinien in der relativ intensitätsschwachen Einsattelung zwischen dem Maximum C und dem

Dublett P_1 , P_2 zu liegen kommen.

Das Ramanspektrum von Lithium (Abb. 13b) ist wenig strukturiert. Es besteht im wesentlichen aus zwei bandartig verbreiterten Linien R_1 und R_2 . Die Basisbreite der Linien ist relativ klein, die Überlagerung des Ramanliniendubletts dementsprechend gering.

Das Ramanspektrum von LiF (Abb. 14b) setzt sich aus insgesamt vier Linien zusammen. Die mit R_1 und R_2 bezeichneten Maxima sind der Ramanstreuung an den Lithium K-Elektronen zuzuordnen; die Linien F_1 und F_2 entstehen durch die Streuung an den Fluor L-Elektronen. Da wir in diesem Abschnitt nur die Streuung an den K-Elektronen betrachten wollen, soll eine Diskussion des Ramanspektrums von Fluor im nachfolgendem Kapitel erfolgen.

In den Tabellen 5 und 6 werden die Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanlinien mit der Lage der Absorptionsstrukturen (nach Messungen von Haensel (42), (43)) verglichen.

Eine Gegenüberstellung des Raman- und des Absorptionsspektrums von metallischem Lithium zeigt, daß beide in unmittelbarer Kantennähe ein flaches, wenig ausgeprägtes Maximum besitzen, daß aber die Kante in der Absorptionskurve wesentlich steiler als im Ramanspektrum verläuft. Die Anregungsenergie ΔE von R_1 (55,8 eV) stimmt sehr gut mit der Photonenenergie des Absorptionsmaximums A (55,23 eV) überein.

Ein Vergleich der Streuspektren von LiF führt zu einem entsprechenden Ergebnis. Die Ramanlinie R_1 (61,8 eV) kann dem steilen Maximum B in der Absorptionskurve (61,9 eV) in eindeutiger Weise zugeordnet werden. Die schwachen Nebenmaxima im Absorptionsspektrum sind in der Ramanstreustrahlung auf Grund ihrer geringen Intensität und auf Grund des kleineren Auflösungsvermögens der von uns verwendeten Versuchsanordnung nicht zu beobachten.

Wir haben somit in den Streuspektren von Lithium die gleiche Situation wie bei Beryllium vorliegen: Raman- und Absorptionsspektrum weichen im Verlauf der Kante voneinander ab, zeigen aber eine gute Übereinstimmung bezüglich der Form und der Lage der kantennahen Struktur. Die Interpretation des Ramanspektrums von Beryllium kann daher sinngemäß auf das Ramanspektrum von Lithium übertragen werden.

β. Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage des Ramanspektrums

Beim Übergang vom reinen Metall zu einer Ionenverbindung verschiebt sich die Absorptionskante im allgemeinen zu höheren Energien. Bei Lithium und LiF wird diese Voraussage experimentell voll bestätigt. Nach den Messungen von Haensel (43) wandert bei einem Übergang von Li zu LiF die K-Absorptionskante um 5,9 eV, das erste ausgeprägte Absorptionsmaximum um 6,7 eV zu höheren Energien. Da durch die Ramanstreuung die gleichen Elektronenzustände wie beim Absorptionsprozeß angeregt werden, muß das Ramanpektrum eine ganz analoge Abhängigkeit von der chemischen Bindung der streuenden Substanz zeigen. Ein Vergleich der Werte in Tabelle 5 und Tabelle 6 ergibt eine Zunahme der Anregungsenergie von R_1 beim Übergang vom Metall zum Salz um 6,0 eV. Der Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage der kantennahen Struktur ist somit bei der Ramanstreuung und bei dem Absorptionsprozeß gleich groß.

Tabelle 5. Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanlinien
(Streuung an metallischem Lithium)

Ramanspektrum				K-Absorptionsspektrum	
	$\lambda(\text{XE})$	$E(\text{eV})$	$\Delta E^*(\text{eV})$	$E(\text{eV})$	
				Kante	54,7
R_1	1548,1	7992	55,8	1. Max. A	55,23
R_2	1551,9	7972	55,8		

Absoluter Größtfehler: ± 1 eV bzw. $\pm 0,2$ XE.

Tabelle 6. Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanlinien
(Streuung an Li in LiF)

Ramanspektrum				K-Absorptionsspektrum	
	$\lambda(\text{XE})$	$E(\text{eV})$	$\Delta E^*(\text{eV})$	$E(\text{eV})$	
				Kante	60,6
R_1	1549,3	7986	61,8	1. Max. B	61,91
R_2	1553,15	7966	61,8		

Absoluter Größtfehler: ± 1 eV bzw. $\pm 0,2$ XE.

* siehe Fußnote Tabelle 1.

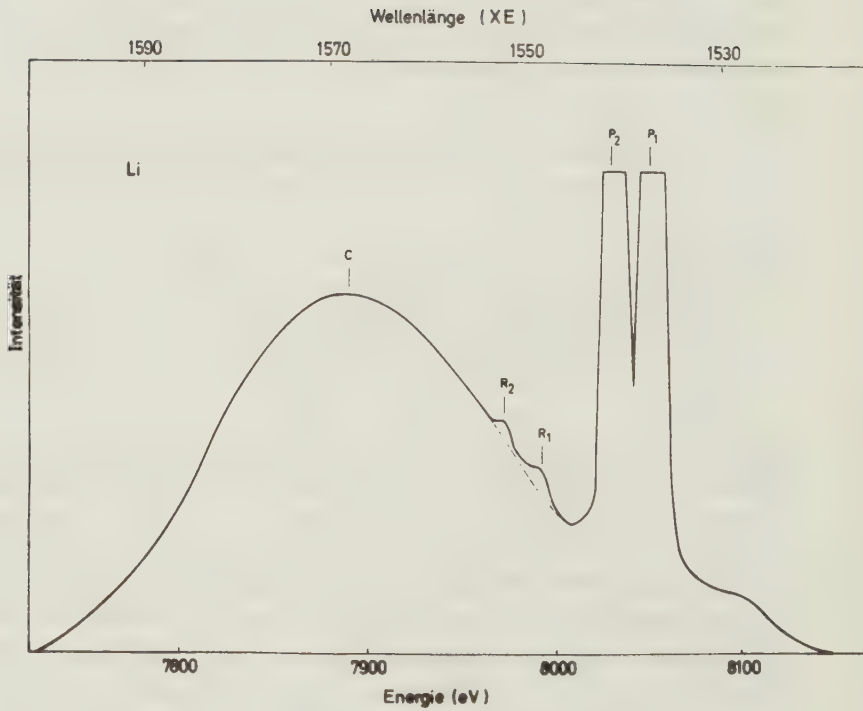


Abb. 13a. Streuspektrum von metallischem Lithium

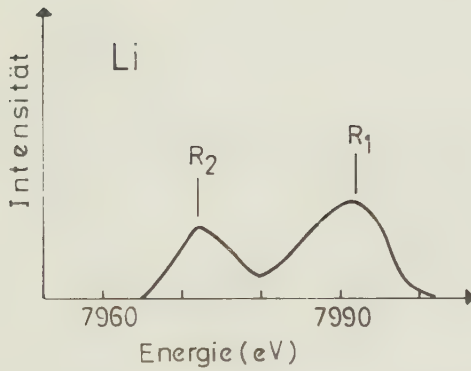


Abb. 13b. Ramanlinien von metallischem Lithium

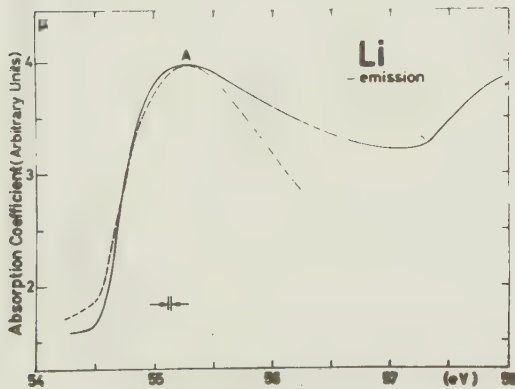


Fig 4

Abb. 13c. K-Absorptionsspektrum von metallischem Lithium (nach Haensel)

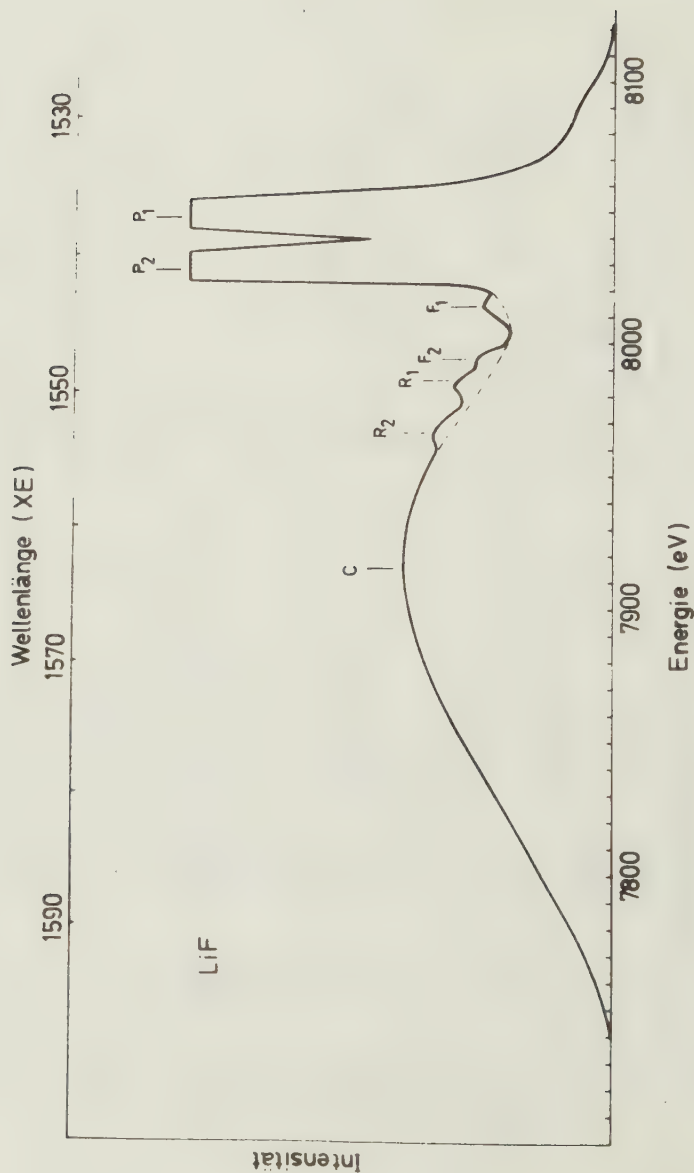


Abb. 14a. Streuspektrum von Lithium in LiF

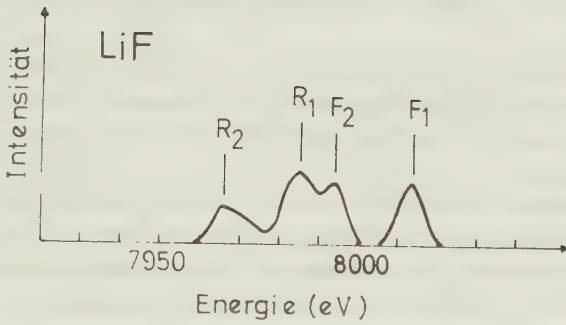


Abb. 14b. Ramanspektrum von LiF

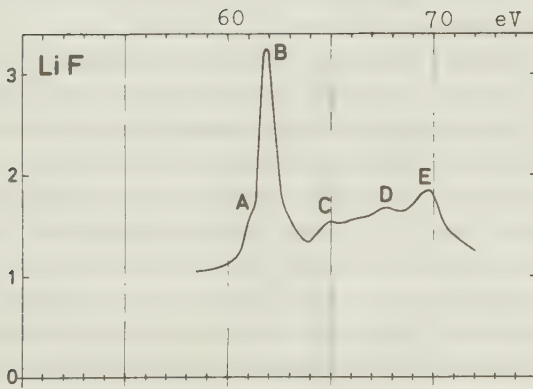


Abb. 14c. K-Absorptionsspektrum von Lithium
in LiF (nach Haensel)

2. Ramanstreuung an den L-Elektronen

a. Ramanstreuung an den L-Elektronen von Fluor in LiF

Die in dem Spektrum Abb. 14a bzw. 14b mit F_1 und F_2 gekennzeichneten Strukturen müssen der Ramanstreuung der Cu $K\alpha$ -Strahlen an den L-Elektronen von Fluor in LiF zugeordnet werden.

Nach unseren Messungen (siehe Tabelle 7) beträgt die Anregungsenergie ΔE der Ramanlinien F_1 bzw. F_2 33,8 eV. Aus dem Tabellenwerk von Bearden (37) entnehmen wir für das L_1 - bzw. $L_{2,3}$ - Niveau von Fluor einen Energiewert von 31 eV bzw. 8,6 eV.

Unter der Berücksichtigung, daß Bearden die Ionisierungsenergie für ein freies, neutrales Fluor-Atom angibt, bei unseren Streuversuchen hingegen die Anregungsenergie der in einem Festkörper chemisch gebundenen Fluor-Atome gemessen wird, ergibt ein Vergleich zwischen den beiden Werten, daß die Linien F_1 und F_2 in unserem Spektrum der Ramanstreuung der Primärstrahlen an den 2s-Elektronen von Fluor zuzuschreiben sind.

Die relativ hohe Intensität und der ausgeprägt linienhafte Charakter der beobachteten Ramanstreuung ist sehr bemerkenswert. In den Absorptionsmessungen konnte bis jetzt eine entsprechende L_1 -Bande nicht nachgewiesen werden, da sie, durch den Augereffekt stark verschmiert, in dem kurzwelligen Ausläufer der $L_{2,3}$ -Bande völlig untergeht. An der Realität und der richtigen Deutung der von uns beobachteten Struktur ist jedoch nicht zu zweifeln, da sie von Das Gupta mit einer im einzelnen andersgestalteten Versuchsanordnung ebenfalls nachgewiesen werden konnte. Das Gupta (23) erhielt für die Streuung an den 2s-Elektronen von Fluor eine Energieverschiebung von 41 eV. Die Diskrepanz zwischen

den beiden Werten mag in der geringen Meßgenauigkeit bei Das Gupta liegen, bedingt durch ein kleineres Auflösungsvermögen der Versuchsanordnung und der ungünstigen Wahl des Streuwinkels von 55° .

Die Streuung an den Elektronen des $L_{2,3}$ -Niveaus von Fluor konnte nicht beobachtet werden, da die entsprechenden Ramanlinien auf Grund der niedrigen Anregungsenergien der 2p-Elektronen von den durch die Überexposition stark verbreiterten Rayleighlinien völlig überlagert werden.

Tabelle 7. Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanlinien bei der Streuung an den Fluor L-Elektronen

	$\lambda(\text{XE})$	$E(\text{eV})$	$\Delta E^*(\text{eV})$
F_1	1543,8	8014	33,8
F_2	1547,7	7994	33,8

Absoluter Größtfehler: ± 1 eV bzw. $\pm 0,2$ XE.

* ΔE ist die Anregungsenergie der Ramanstruktur bei der Streuung der Primärstrahlen an den L-Elektronen der Probe.

b. Ramanstreuung an den L-Elektronen von metallischem Natrium, Aluminium und Silicium

Metallisches Natrium von handelsüblicher Reinheit wurde in Form einer etwa 0,5 mm starken Scheibe mit einer Fläche von $11 \times 25 \text{ mm}^2$ verwendet. Die Probe wurde wie im Fall von metallischem Lithium nach sorgfältiger Reinigung ihrer Oberflächen in einem mit Öl gefüllten Probenbehälter unter Luftabschluß untersucht. Die Streustrahlung wurde unter einem Winkel von 90° abgenommen. Die Exposition betrug 1900 mAh bei einer Röhrenspannung von 30 kV. Die Probe mußte während der Dauer einer Aufnahme mehrmals erneuert werden.

Die Aluminium-Probe wurde aus einer $25 \mu\text{m}$ dicken Folie hergestellt. Der Streuwinkel betrug 50° . Die Exposition belief sich bei unveränderten Betriebsdaten der Röntgenröhre auf 2900 mAh.

Als Silicium-Streukörper stand ein zonengezogener Einkristall in der geforderten Größe ($11 \times 25 \text{ mm}^2$) mit einer parallel zur (111) Ebene geschliffenen Oberfläche zur Verfügung. Da die Stärke der Probe für eine Durchstrahlung zu groß war, mußte die an der Probenoberfläche reflektierte Strahlung zur Analyse verwendet werden. Der Streuwinkel betrug 60° , die Exposition belief sich auf 5000 mAh bei konstant beibehaltener Röhrenspannung von 30 kV.

In den Abb. 15, 16 und 17 sind die Streuspektren von Natrium, Aluminium und Silicium, in den Tabellen 8, 9 und 10 die entsprechenden Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanlinien wiedergegeben.

Die Form des Streuspektrums von Natrium gleicht dem in 14a abgebildeten Streuspektrum von LiF. Durch dieselbe Wahl des Streuwinkels ($\vartheta = 90^\circ$) ist auch hier das Comptonbandmaximum C so weit von den Rayleighlinien P_1 und P_2 weg zu größeren Wellenlängen verschoben, daß

die Ramanstrukturen, die infolge der niedrigen Anregungsenergie der Natrium L-Elektronen nur eine geringe Wellenlängenänderung gegenüber der Primärstrahlung aufweisen, in der tiefen Einsattelung zwischen C und P_2 zu liegen kommen.

Die Streuspektren von Aluminium und Silicium entsprechen ihrem Aufbau nach den Messungen an Beryllium. Das Comptonbandmaximum C ist in beiden Fällen durch die spezielle Wahl des Streuwinkels von 50° bzw. 60° so nahe an die Rayleighlinien gerückt, daß die Ramanlinien nur noch von dem flachen langwelligen Abfall des Comptonuntergrundes überlagert werden.

Übereinstimmung herrscht bei den drei in Abb. 15 bis Abb. 17 wiedergegebenen Meßkurven in der Form des Ramanpektrums, das sich jeweils aus vier, der Reihe nach mit R_1 bis R_4 durchnummerierten Einzellinien zusammensetzt. Die Linien R_1 und R_2 sind dabei der Ramanstreuung des Cu $K\alpha$ -Dubletts an den Elektronen des $L_{2,3}$ -Niveaus, die Linien R_3 und R_4 der Streuung an dem L_1 -Niveau des jeweils untersuchten Elementes zuzuordnen. Auf Grund des geringen Termabstandes zwischen dem L_2 - und dem L_3 -Niveau kann in keinem der drei Spektren eine entsprechende $L_2 - L_3$ -Aufspaltung der Ramanlinien R_1 und R_2 beobachtet werden.

In Abb. 15b ist das Ramanspektrum von Natrium nach Abzug des Comptonuntergrundes dargestellt. Die unterbrochen gezeichnete Linie auf der kurzwelligen Seite von R_1 soll andeuten, daß der Verlauf der Flanke in diesem Bereich durch die gleichzeitige Überlagerung von Ramanlinie, Comptonband und Rayleighlinie P_2 nicht gesichert ist. Die starke Überlappung der beiden Linien R_2 und R_3 kann dadurch erklärt werden, daß der Termabstand zwischen dem L_1 - und dem $L_{2,3}$ -Niveau (~ 33 eV) nicht wesentlich größer als der Dublettbestand der Primärstrahlung (19,9 eV) ist. Auffallend ist die hohe Intensität und der ausgeprägt linienhafte Charakter der durch die Streuung an den 2s-Elektronen verursachten Ramanstrukturen R_3 und R_4 . Man muß allerdings die Möglichkeit

in Betracht ziehen, daß diese beiden Linien durch eine ungenaue Festlegung des Comptonuntergrundes etwas überhöht zur Darstellung kommen können.

Haensel (44) und O'Bryan (45) geben für die Lage der $L_{2,3}$ -Absorptionskante von metallischem Natrium einen Wert von 30,7 eV und für die der ersten beiden Absorptionsmaxima einen Wert von 31 eV bzw. 32,6 eV an. Die von uns gemessenen Anregungsenergien ΔE der Ramanlinien R_1 und R_2 (Tab. 8) besitzen im Vergleich dazu einen um 3 eV bis 4 eV zu großen Wert. Diese Diskrepanz läßt sich nicht allein durch die geringe Meßgenauigkeit auf Grund des schlechten Kontrastes in unseren Filmaufnahmen erklären. Da sich aber nach den Messungen von Rule (46) die K-Absorptionskante bei einem Übergang von metallischem Natrium zu Na_2O um 3,5 eV zu höheren Energien verschiebt und man für die $L_{2,3}$ -Kante eine in etwa gleichgroße Lageänderung erwarten muß, kann die Abweichung zwischen Raman- und Absorptionsspektrum dahingehend gedeutet werden, daß die Natriumprobe in unseren Experimenten trotz der aufgewendeten Sorgfalt im Laufe der Zeit oxidiert wurde. Ein entsprechender Vergleich zwischen den Ramanlinien R_3 und R_4 und der L_1 -Absorptionskante kann nicht vorgenommen werden, da die L_1 -Absorptionsbande bis jetzt nicht untersucht wurde. Wir können lediglich auf den von Bearden (37) aus dem $L_1 / L_{2,3}$ -Übergang bestimmten Energiewert des L_1 -Niveaus (64,1 eV) Bezug nehmen, der mit unserem Ergebnis innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmt.

Das Ramanspektrum von metallischem Aluminium (Abb. 16b) besteht aus zwei, völlig unstrukturierten Liniendubletts, die sich infolge des großen Termabstandes zwischen dem L_1 - und $L_{2,3}$ -Niveau (45 eV) nicht überlappen. Die Anregungsenergie ΔE der Ramanlinien (Tab. 9) stimmt mit der von Fomichev, Lukirskii (47) und Codling, Madden (48) gemessenen Lage der Absorptionskanten von metallischem

Aluminium (L_1 -Kante: 118 eV, L_2 -Kante: 73,15 eV, L_3 -Kante: 72,72 eV) sehr gut überein. In seiner Form weicht das Ramanspektrum jedoch sehr stark von der des Absorptionsspektrums ab. Das ausgeprägte Maximum, das im Absorptionsspektrum um 12 eV von der $L_{2,3}$ -Kante entfernt liegt, tritt in dem Ramanspektrum nicht in Erscheinung; andererseits entsprechen der L_1 -Absorptionsbande, die sich nur durch einen breiten, verwischten Anstieg der $L_{2,3}$ -Bande bemerkbar macht, im Ramanspektrum die völlig isolierten, gut ausgebildeten Linien R_3 und R_4 .

Völlig gleichgeartete Verhältnisse finden wir bei dem Ramanspektrum von Silicium (Abb. 17b) vor. Wie im Fall von Aluminium sind auch hier die zwei Liniendubletts deutlich voneinander getrennt (Termabstand zwischen L_1 - und $L_{2,3}$ - Niveau: 51 eV); die Intensität des gesamten Spektrums ist jedoch merklich größer, so daß sich die Linien R_1 und R_2 bzw. R_3 und R_4 stark überlappen. Die Anregungsenergien der Ramanlinien sind innerhalb der angegebenen Fehlerbreite mit denen der entsprechenden L-Absorptionskanten identisch (L_1 -Kante: 153 eV, L_2 -Kante: 99 eV, L_3 -Kante: 98 eV, nach Messungen von Tombouliau und Bedo (49)).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den vier untersuchten Elementen die Ramanstreuung an den L-Elektronen mit relativ geringer Intensität erfolgt und daß das Spektrum dem Dublettcharakter der Primärstrahlung entsprechend aus je zwei völlig unstrukturierten Doppellinien besteht. Die Werte der Anregungsenergien der Ramanlinien stimmen mit den Kantenlagen der gleichnamigen Absorptionsspektren gut überein. Eine der Feinstruktur des Absorptionsspektrums vergleichbare Form der Ramanbande konnte bei keinem der genannten Elemente beobachtet werden. Auffallend ist jedoch die Deutlichkeit, mit der in allen Aufnahmen die der L_1 -Absorptionsbande entsprechenden Ramanlinien in Erscheinung treten.

Tabelle 8. Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanlinien
(Streuung an Natrium)

	$\lambda(\text{XE})$	$E(\text{eV})$	$\Delta E^*(\text{eV})$
R ₁	1544,0	8013	34,8
R ₂	1547,7	7994	33,8
R ₃	1549,6	7984	63,8
R ₄	1553,6	7963,5	64,8

Absoluter Größtfehler: ± 2 eV bzw. $\pm 0,4$ XE.

Tabelle 9. Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanlinien
(Streuung an Aluminium)

	$\lambda(\text{XE})$	$E(\text{eV})$	$\Delta E^*(\text{eV})$
R ₁	1551,4	7975	72,8
R ₂	1555,2	7955,5	72,3
R ₃	1560,4	7929	118,8
R ₄	1564,9	7906	121,8

Absoluter Größtfehler: ± 2 eV bzw. $\pm 0,5$ XE.

* siehe Fußnote Tabelle 7.

Tabelle 10. Wellenlängen- und Energiewerte der Ramanlinien
(Streuung an Silicium)

	$\lambda(\text{XE})$	$E(\text{eV})$	$\Delta E^*(\text{eV})$
R_1	1556,3	7950	97,8
R_2	1560,6	7928	99,8
R_3	1567,1	7895	152,8
R_4	1571,5	7873	154,8

Absoluter Größtfehler: $\pm 2 \text{ eV}$ bzw. $\pm 0,4 \text{ XE}$.

* siehe Fußnote Tabelle 7.

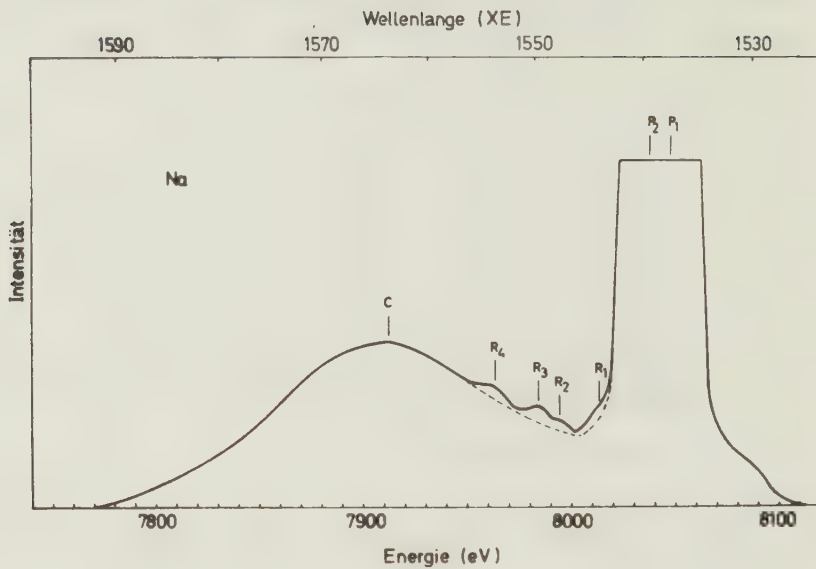


Abb. 15a. Streuspektrum von Natrium

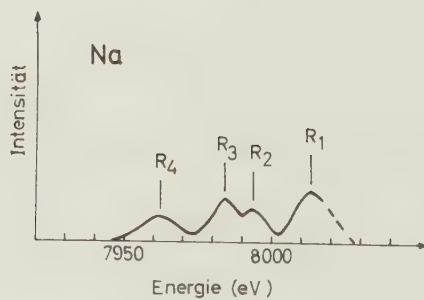


Abb. 15b. Ramanlinien von Natrium

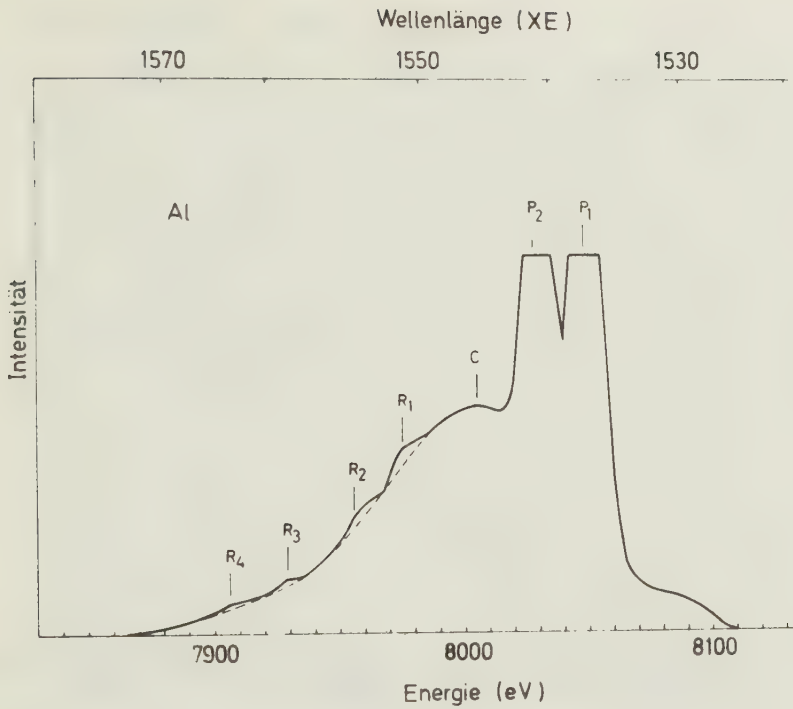


Abb. 16a. Streuspektrum von Aluminium

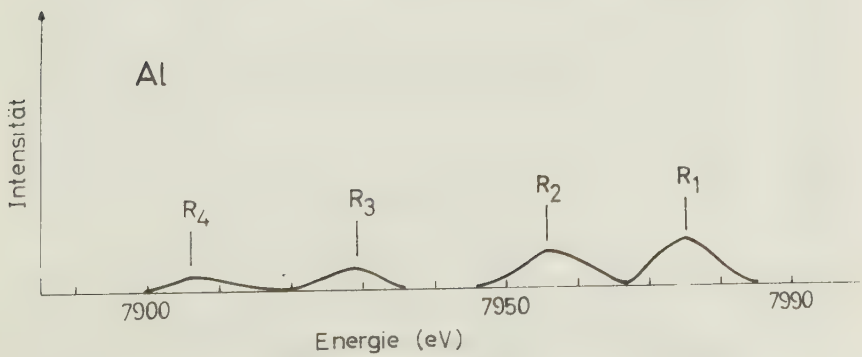


Abb. 16b. Ramanlinien von Aluminium

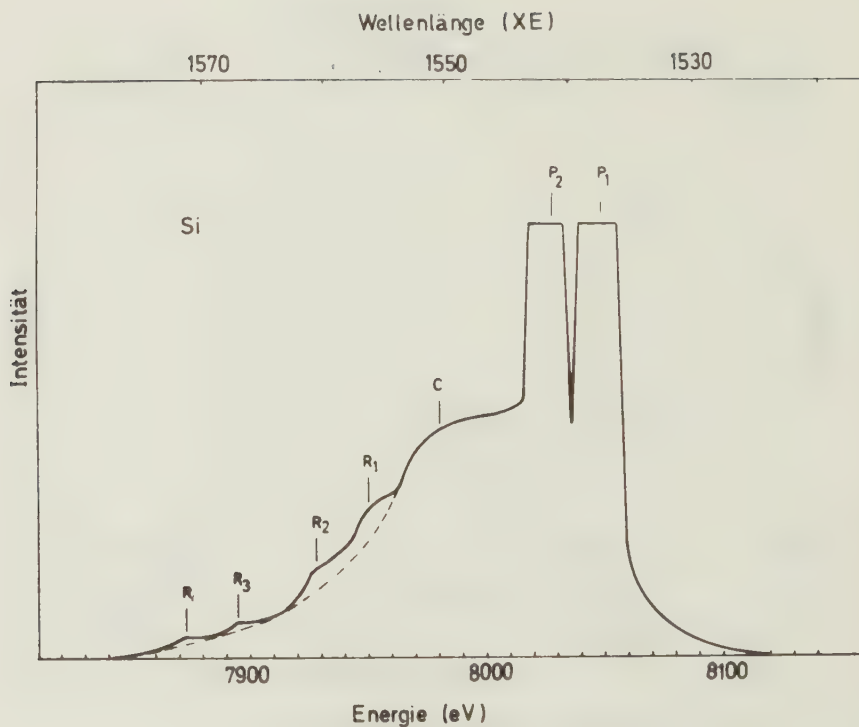


Abb. 17a. Streuspektrum von Silicium

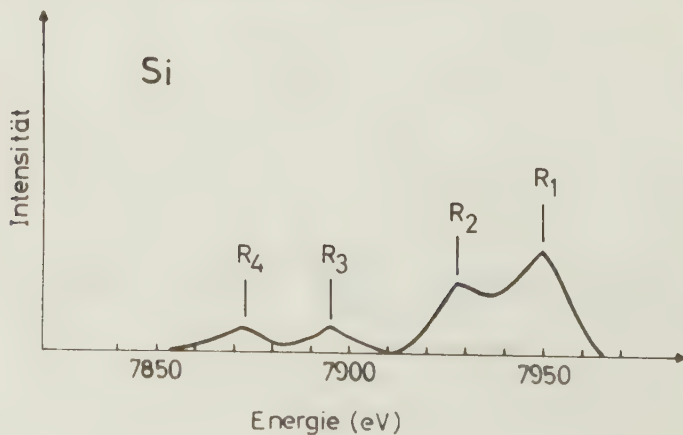


Abb. 17b. Ramanlinien von Silicium

VI. Diskussion

Nach den Berechnungen von Schnaidt (7) ist die Intensität der Ramanlinien bei der Streuung an Wasserstoffatomen umgekehrt proportional zur dritten Potenz der Hauptquantenzahl des Elektronenendzustandes. Eine Verallgemeinerung dieses Ergebnisses auf die in Festkörpern höherer Ordnungszahl gebundenen Elektronen würde bedeuten, daß die Wahrscheinlichkeit der Ramanstreuung, die mit einem Elektronenübergang in höhere, unbesetzte Endzustände verbunden ist, sehr rasch abnimmt. In Analogie zu den Emissions- und Absorptionsspektren kann man bei der Interpretation der Ramanpektren von der Annahme ausgehen, daß die Intensität der Ramanstreuung proportional ist zu dem Produkt aus der Wahrscheinlichkeit der Ramanstreuung und der Dichte der unbesetzten Elektronenzustände. Den theoretischen Voraussagen zufolge werden bei der Ramanstreuung dieselben Elektronenzustände angeregt wie bei der Absorption. Die kantennahe Struktur der Absorptionsspektren läßt sich im allgemeinen sehr gut durch die aus Bandberechnungen erhaltene Zustandsdichteverteilung deuten, die Übergangswahrscheinlichkeit des Absorptionsprozesses kann somit in diesem Bereich als konstant oder allenfalls als eine sich nur langsam verändernde Funktion der Energie betrachtet werden. Da im Gegensatz dazu die Wahrscheinlichkeit der Ramanstreuung mit wachsendem Betrag der Anregungsenergie der Elektronen rasch kleiner wird, muß die Form der Ramanbande mit zunehmendem Abstand von der kurzwelligen Kante immer deutlicher von der des Absorptionsspektrums abweichen.

Der experimentell gefundene Intensitätsverlauf der Ramanbande deckt sich mit diesen Voraussagen in vollem Umfang. So stimmen die Ramanspektren von Beryllium, Berylliumoxid, Lithium und Lithiumfluorid

innerhalb eines Kantenabstandes von maximal 15 eV in ihrer Form sehr gut mit den entsprechenden Absorptionsspektren überein, zeigen aber außerhalb dieses Bereiches im Gegensatz zur Absorptionsbande keinerlei Strukturen, sondern fallen rasch und monoton zu kleinen Intensitäten ab. Noch deutlicher tritt dieses unterschiedliche Intensitätsverhalten zwischen Raman- und Absorptionsspektrum bei den Elementen Aluminium und Silicium zu Tage. Bei beiden Elementen steigt die $L_{2,3}$ -Absorptionsbande nach dem steilen Kantenaufschwung ohne ausgeprägte Intensitätsschwankungen zu einem breiten, stark überhöhten Maximum an, das in einer Entfernung von der Kante von 22 eV (Al) bzw. 25 eV (Si) erreicht wird. Die Ramanbande zeigt dagegen nur ein dem Kantenanstieg zuzuordnendes Maximum und besitzt in dem Bereich des Absorptionsmaximums eine fast verschwindende Intensität.

Aus der Tatsache, daß die Ramanübergänge bevorzugt in die niedrigsten, unbesetzten Energiezustände erfolgen, erklärt sich auch das Phänomen, daß im Ramanspektrum die Streuung an den Elektronen des L_1 -Niveaus als völlig isolierte, linienhafte Struktur in Erscheinung treten kann, wohingegen die Existenz der entsprechenden L_1 -Absorptionsbande durch den Überlagerungseffekt mit der $L_{2,3}$ -Bande bestenfalls in Form eines breiten, verwischten Nebenmaximums angedeutet wird.

Die Breite der Fensterfunktion, die Unsicherheit bei der Subtraktion eines geeignet gewählten Comptonuntergrundes und vor allem die spektrale Ausdehnung der Primärstrahlung verursachen den flachen Flankenanstieg, mit dem die Ramanstreuung auf der kurzwelligen Seite einsetzt. Nach entsprechender Entfaltung dieser Überlagerungen müßte die Ramanbande eine Kante aufweisen, die mit der des Absorptionsspektrums vergleichbar ist.

Die Tatsache, daß die Verschiebung der Ramanstreu-
strahlen relativ zu den Rayleighlinien gleich dem Betrag
der Anregungsenergie der streuenden Elektronen und unab-
hängig von der Wahl der Beobachtungsrichtung ist, daß
weiterhin die Form der Ramanbande mit der kantennahen
Struktur des Absorptionsspektrums übereinstimmt und in
gleicher Weise wie diese dem Einfluß der chemischen
Bindung unterworfen ist, ist ein Beweis dafür, daß die
Ramanstreuung mit dem Übergang der streuenden Elektronen
in die unbesetzten, erlaubten Zustände oberhalb der Fermi-
energie gekoppelt ist und daß die Form der Ramanbande durch
die Struktur der Zustandsdichte in diesem Gebiet gegeben
ist. Das beobachtete Ramanspektrum muß somit als der von
der Theorie vorausgesagte diskontinuierliche Teil des
Comptonsspektrums gedeutet werden, der durch den Übergang
der Elektronen in angeregte gebundene Endzustände entsteht.
Da die Experimente an Festkörpern durchgeführt wurden,
besteht das beobachtete Spektrum nicht aus einer Reihe
diskreter Linien, sondern aus einer strukturierten Bande.

Das gesamte inkohärente Streuspektrum in unseren
Experimenten setzt sich somit aus einem kontinuierlichen,
durch die Streuung an den quasifreien Valenz- bzw. Leitungs-
elektronen bedingten Anteil und aus einem diskontinuier-
lichen Anteil zusammen, der durch die Streuung an den
fest gebundenen K- bzw. L-Elektronen der Probe hervorgeru-
fen wird und der in Anlehnung an das Streuphänomen im
sichtbaren Wellenlängenbereich als Ramanspektrum der
Röntgenstreustrahlung bezeichnet wird.

Zusammenfassung

In einer Reihe von Testaufnahmen an Beryllium wurde die Justierung der Meßanordnung gesucht, die zu einem maximalen Kontrast zwischen der Ramanlinie und dem Comptonuntergrund führt. Die Experimente zeigten, daß der Kontrast im wesentlichen durch die Wahl des Streuwinkels beeinflußt wird und erst in zweiter Linie von der Größe der eingestellten Streuwinkelbreite abhängt. Für die Ramanstreuung an Beryllium wurde als optimale Versuchsbedingung ein Streuwinkel von 30° und eine Streuwinkelbreite von $\pm 11^\circ$ gefunden.

Mit einer für das jeweilige Streuelement optimalisierten Versuchsanordnung konnte die Ramanstreuung an den K-Elektronen von Beryllium im Metall und im Oxid und von Lithium im Metall und in der Verbindung LiF nachgewiesen werden.

Bei den Experimenten an metallischem Beryllium wurde der Streuwinkel in einem Bereich von 30° bis 90° variiert. Die Lage der Ramanlinien - zwei Linien entsprechend dem Dublettcharakter der Primärstrahlung - erwies sich, im Einklang zu den theoretischen Voraussagen, als unabhängig von der Wahl des eingestellten Streuwinkels. Die Größe der Linienverschiebung relativ zur Primärstrahlung ist in allen Experimenten gleich der Anregungsenergie der streuenden K-Elektronen. Die gemessene Winkelabhängigkeit der Intensität der Ramanlinien deckt sich mit dem Ergebnis der von Sommerfeld und Schnaidt durchgeführten Berechnungen.

Aus der Theorie der inkohärenten Streuung an gebundenen Festkörperelektronen folgt, daß das Ramanspektrum eine Feinstruktur aufweisen muß, die wie die Struktur des entsprechenden Absorptionsspektrums durch die Zustandsdichteverteilung in den unbesetzten Bändern des Festkörpers bedingt ist. Auf Grund des hohen Auflösungsvermögens der verwendeten Versuchsanordnung konnte zum erstenmal die entsprechende Feinstruktur in den Ramanstreuenspektren von Be, BeO, Li und LiF festgestellt werden. Eine Gegenüberstellung von Raman- und Absorptionsspektrum zeigt, daß beide innerhalb

eines kantennahen Bereiches von maximal 15 eV vergleichbare Strukturmerkmale besitzen. Die Ramanbande fällt aber im Gegensatz zum Absorptionsspektrum in größerer Kantenentfernung monoton zu kleinen Intensitäten ab, da die Ramanübergänge bevorzugt in die niedrigsten, unbesetzten Energiezustände erfolgen und die Wahrscheinlichkeit der Ramanstreuung mit zunehmendem Abstand des Elektronenendzustandes von der Fermienergie sehr rasch abnimmt. - An Stelle einer steilen, dem Absorptionssprung analogen Kante wurde in allen Raman-spektren ein breiter Flankenanstieg beobachtet, der durch die Verzerrung des Kantenprofils auf Grund der Verwendung einer Primärstrahlung von endlicher Halbwertsbreite erklärt wurde.

Beim Übergang von metallischem Beryllium zu Berylliumoxid bzw. von metallischem Lithium zu Lithiumfluorid konnte eine Verschiebung der ersten kantennahen Ramanstruktur um 5,4 eV bzw. 6,0 eV zu kleineren Energien festgestellt werden. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der Verschiebung der Kantenlage in den entsprechenden Absorptionsspektren um einen gleich großen Betrag zu höheren Energien.

Unter Anwendung zum Teil beträchtlich langer Belichtungszeiten konnte die Ramanstreuung an den L-Elektronen von Fluor in Lithiumfluorid, von Natrium, Aluminium und Silicium nachgewiesen werden. Die Ramanstreuspektren bestehen aus je zwei stark verbreiterten, unstrukturierten Liniendoublets, die der Streuung an den Elektronen des $L_{2,3}$ - bzw. L_1 -Niveaus des betreffenden Elementes zuzuordnen sind. Das klare Hervortreten der Ramanstreuung an den 2s-Elektronen in Form einer isolierten, gut ausgebildeten Linie ist der raschen Abnahme der Wahrscheinlichkeit für Ramanübergänge in höhere Anregungszustände und der dadurch bedingten geringen Breite der Banden zuzuschreiben.

In dem Streuspektrum von Fluor war nur das L_1 -Ramanliniendoublett zu beobachten, da die $L_{2,3}$ -Bande auf Grund ihrer geringen Verschiebung gegenüber der Rayleighlinie

von dieser völlig überlagert wurde.

Die starke Abweichung zwischen der Lage der Ramanlinien und der der Absorptionskanten bei Natrium wurde durch die während der langen Meßdauer erfolgte Oxidation der Natriumprobe gedeutet.

Die Energiewerte der Ramanlinien von Aluminium und Silicium stimmen sehr gut mit der Lage der entsprechenden Absorptionskanten überein.

Literaturverzeichnis

- (1) Raman,Kr. : Nature 121, 501 (1928)
- (2) Smekal,A. : Naturw. 11, 873 (1923)
- (3) Du Mond und W.M.Jesse : Rev. Mod. Phys. 5, 1 (1923)
- (4) Compton und Allison : X-Rays in Theory and Experiments
Princeton (1935)
- (5) Carelli,A. : Z. Phys. 61, 632 (1930)
- (6) Sommerfeld,A. : Ann. Phys. 29, 715 (1937)
- (7) Schnaidt,F. : Ann. Phys. 21, 89 (1934)
- (8) Franz,W. : Ann. Phys. 29, 721 (1937)
- (9) Davis,B. und D.Mitchell : Phys. Rev. 32, 331 (1928)
- (10) Davis,B. und Purks : Phys. Rev. 34, 1 (1929)
- (11) Ehrenberg,W. : Z. Phys. 53, 234 (1929)
- (12) Coster,P. : Nature 123, 642 (1929).
- (13) Kast,W. : Z. Phys. 58, 519 (1929)
- (14) Bearden,I.A. : Phys. Rev. 36, 136 (1931)
- (15) Gingrich,N.S. : Phys. Rev. 36, 1050 (1931)
- (16) Ray,B.B. : Z. Phys. 66, 261 (1931)
- (17) Majumdar und Bargava : Nature 127, 92 und 273 (1931)
- (18) O'Leary,A. : Phys. Rev. 37, 873 (1931)
- (19) Cork,J.M. : Phys. Rev. 37, 1555 (1931)
- (20) Kast,W. und F.Würstlin : Z. Phys. 81, 581 (1933)
- (21) Das Gupta,K. : Nature 166, 563 (1950)
- (22) Das Gupta,K. : Phys. Rev. Letters 3, 38 (1959)
- (23) Das Gupta,K. : Phys. Rev. 128, 2181 (1962)
- (24) Das Gupta,K. : Phys. Rev. Letters 13, 338 (1964)
- (25) Weiss,R.J. : Phys. Rev. 140, 1867 (1965)
- (26) Cooper,M. und J.Leake : Phil. Mag. 13, 603 (1966)
- (27) Faessler,A. und P.Mühle : Phys. Rev. Letters 17, 4 (1966)
Mühle,P. : Diplomarbeit, München (1966)
- (28) Suzuki,T. : J. Phys. Soc. Japan 22, 1139 (1967)
- (29) Alexandropoulos,N.G. und G.G. Cohen : Phys. Rev. 187,
455 (1969)

- (30) Hayasi, T. und M. Suzuki und Y. Hayasi : Science Reports
Tohoku Univ. 1, Vol. III No.1 (1969)
- (31) Mizuno, Y. und Y. Ohmura : J. Phys. Soc. Japan 22, 445 (1967)
- (32) Wedel, N. : Diplomarbeit, München (1958)
- (33) Feser, K. und A. Faessler : Z. Phys. 209, 1 (1968)
- (34) Kern, B. : Dissertation, Univ. Freiburg (1956)
- (35) Läger, K. : Dissertation, Univ. München (1968)
- (36) Brogren, G. : Ark. Fys. 23, 219 (1963)
- (37) Bearden, J. A. : X-Ray Wavelengths, U.S. At. Energy
Comm. (1964)
- (38) Weiss, R. J., A. Harvey und W. Phillips : Phil. Mag. 17,
241 (1968)
- (39) Lukirskii, A. P. und J. A. Brytov : Sov. Phys. Solid State
6, 33 (1964)
- (40) Loucks, T. L. und P. H. Cutler : Phys. Rev. 133, 819 (1964)
- (41) Klein, O. und J. Nishina : Z. Phys. 52, 853 (1929)
- (42) Haensel, R., C. Kunz, G. Keitel, P. Schreiber,
B. Sonntag : Desy F 41 - 69/4 (1969)
- (43) Haensel, R., C. Kunz, B. Sonntag : Phys. Rev. Letters 20,
262 (1968)
- (44) Haensel, R., G. Keitel, P. Schreiber,
B. Sonntag : Desy 69/ 26 (1969)
- (45) O'Bryan, H. M. : Phys. Rev. 57, 995 (1940)
- (46) Rule, K. C. : Phys. Rev. 66, 199 (1944)
- (47) Fomichev, V. A. und A. P. Lukirskii : Sov. Phys. Solid
State 8, 1674 (1967)
- (48) Coling, K. und R. P. Madden : Phys. Rev. 167, 587 (1968)
- (49) Tombouljian, D. H. und Bedo : Phys. Rev. 104, 590 (1956)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Faessler bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stetes und förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Meinen Kollegen danke ich für die zahlreichen, wertvollen Diskussionen.

Diese Arbeit wurde während der Periode der Planung und des beginnenden apparativen Aufbaus von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise gefördert.

Lebenslauf

Paul Mühle

geboren am 23. Dez. 1938 in Altötting (Obb.)

Vater Paul Mühle, Oberingenieur

Mutter Maria Mühle, geb. Christ

wohnhaft von 1938 bis 1971 in Altötting

seit 1971 in München

Schulbildung

Besuch der Volksschule von 1944 bis 1948
in Altötting.

Besuch des Kurfürst-Maximilian-Gymnasiums in
Burghausen von 1948 bis zum Abitur im Juni 1958.

Studium

Studium der Physik von WS 1958/59 bis einschließlich
WS 1966/67 an der Universität München.

Diplom-Vorexamen im Dezember 1961.

Diplomarbeit an der Sektion Physik der Universität
München Lehrstuhl Prof. Dr. A. Faessler unter An-
leitung von Prof. Dr. A. Faessler, Beginn im
WS 1964/65, Diplomphysiker-Hauptprüfung im
WS 1966/67.

Beginn der Dissertation im Frühjahr 1967 unter
Anleitung von Prof. Dr. A. Faessler.

Assistententätigkeit

Vom 1. 11. 1965 an Tätigkeit im Anfängerpraktikum.

Vom 1. 11. 1965 an als Hilfsassistent.

Am 1. 5. 1969 wurde mir die Verwaltung einer wissen-
schaftlichen Assistentenstelle übertragen.

